

Chemische Geologie

von

Fritz Behrend u. Georg Berg

FERDINAND ENKE IN STUTTGART

Chemische Geologie

von

DR. FRITZ BEHREND

Bezirksgeologe a. d. preuß. Geol. Landesanst.
Privatdozent a. d. Universität Berlin

und

DR. GEORG BERG

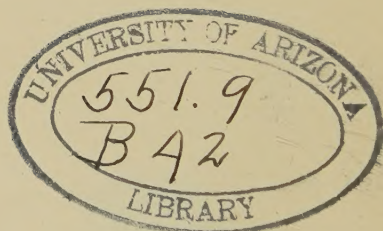
Landesgeologe und Professor

Mit 61 Abbildungen im Text



STUTTGART
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1927

Das Übersetzungsrecht für alle
Sprachen und Länder vorbehalten



Druck von 'A. Bonz' Erben in Stuttgart

Vorwort

Seit den mehrbändigen Werken von G. Bischof und von J. Roth, also seit den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, ist in deutscher Sprache kein Werk mehr erschienen, das geeignet wäre, dem Studierenden, dem der chemischen Geologie ferner stehenden Fachgenossen oder dem geologisch interessierten Chemiker eine Einführung in das Gesamtgebiet der mannigfaltigen Probleme zu bieten, in denen sich Chemie und Geologie berühren. Die meisten inzwischen erschienenen Bücher über diesen Gegenstand behandeln nur Teilgebiete, so z. B. die bekannte kleine „Chemische Mineralogie“ von R. Brauns, die, wie schon ihr Name sagt, allein den mineralogisch-petrographischen Teil des Stoffes bringt. Neue Arbeiten wie die von Boeke-Eitel, von Erdmannsdörffer und von Niggli behandeln meist einen noch kleineren Ausschnitt aus den Grenzgebieten von Chemie und Geologie. Eine „Chemische Geologie“, die wie ehemals Bischofs Werk als Nachschlagebuch über die Ergebnisse analytischer Forschung dienen könnte, konnte augenblicklich nicht in Frage kommen, da inzwischen die Menge des vorliegenden Materials sich verhundertfacht hat. Ein solches Buch hätte ein Gegenstück zu Doelters Mineralchemie werden müssen und hätte dieses Kompendium wohl noch an Umfang weit übertroffen. Es bestand daher nur die Absicht, in der vorliegenden Arbeit eine Einführung in die Fragen und die Betrachtungsweise der chemischen Geologie zu geben. Analysenmaterial dient nur zu gelegentlicher Erläuterung. Ebenso wenig wie die Analysen konnte die Literatur in vollem Umfange nachgewiesen werden. Auch hier mußten die Verfasser eine Auswahl treffen.

Die Einteilung des Buches in die 6 „Teile“ dürfte am besten eine Gliederung des Gesamtstoffes gewährleisten, obwohl vielleicht manches kleine Einzelproblem dabei außer acht gelassen werden mußte und hier und da Wiederholungen nicht zu vermeiden waren. Ist doch die chemische Geologie keine allseitig begrenzte Wissenschaft, sondern die Summe aller Berührungspunkte, die Chemie und Geologie miteinander haben.

Die kurze Übersicht über die in letzter Zeit zu hoher Blüte gelangte Geochemie im ersten Teil wird vielen willkommen sein.

Jeder ersten Auflage eines völlig neuen Werkes haften hier und da die Mängel eines Versuches an. Sachliche Kritik und Anregungen zu Verbesserungen aus den Kreisen der Fachgenossen werden den Verfassern stets willkommen sein.

Berlin, im September 1927

Dr. Fritz Behrend

Dr. Georg Berg

Inhaltsübersicht

I. Teil. Chemie des gesamten Erdkörpers (Geochemie) (G. Berg)

	Seite
1. Chemie der Erdrinde	1—11
a) Die uns bekannten Teile der Erdrinde und ihre chemische Zusammensetzung	1
b) Die natürlichen Elementkombinationen	10
2. Chemie des Erdinnern	11—23
a) Unsere Kenntnis von der Natur des Erdinnern	11
b) Die chemische Zusammensetzung der Meteoriten	13
c) Theorien über die chemische Zusammensetzung des Erdinnern	16
d) Der Vorgang der geochemischen Verteilung der Elemente	20
3. Der Kreislauf der Elemente	23—49
Wasserstoff S. 23, Kohlenstoff S. 25, Sauerstoff S. 27, Halogenelemente S. 29, Aluminium S. 30, Silizium S. 31, Phosphor S. 33, Vanadium S. 34, Chrom und Titan S. 35, Schwefel S. 36, Selen und Tellur S. 38, Natrium S. 38, Lithium S. 39, Kalium S. 40, Calcium und Magnesium S. 41, Barium und Strontium S. 42, Beryllium S. 43, Eisen S. 43, Nickel S. 44, Kobalt S. 44, Mangan S. 45, Die Nicht-eisenmetalle S. 45, Die Edelmetalle S. 46, Zinn, Wolfram und Uran S. 47. Die Elemente der seltenen Erden S. 48, Scandium S. 49, Hafnium S. 49	
4. Geochemie und Atomphysik	50—53

II. Teil. Chemie des Magmas (G. Berg)

1. Chemische Zusammensetzung und Klassifikation der Eruptivgesteine	54—67
Chemische Zusammensetzung	54
Mineralische Zusammensetzung	55
Natürliche Klassifikation	56
Quantitatives System	60
Darstellung der Analysen durch Formeln und Diagramme	62
2. Die Vorgänge im Magma vor der Erstarrung.	67—81
Rosenbuschs Kerntheorie.	68
Das Massenwirkungsgesetz	69
Niggli's Bruttokomponenten und Silifizierung	70
Heteromorphie der Gesteine	71
Differentiationsvorgänge	74
Gesteinssippen und Gesteinsprovinzen	79
3. Die Vorgänge bei der Erstarrung eines Magmas	81—122
A. Die Erstarrung von Einstoffsystemen	81
Beispiele geologisch wichtiger Stoffe: SiO_2 , H_2O , C	86
B. Die Erstarrung von Zweistoffsystemen	89
Beispiele geologisch wichtiger Zweistoffsysteme:	100
Sillimanit, Forsterit-Klinoenstatit, Spinelle, Schwefel-Eisen	

	Seite
C. Die Erstarrung von Dreistoffsystemen	104
Beispiele geologisch wichtiger Dreistoffsysteme:	108
Cordierit, Anorthit-Gehlenit, Alkalifeldspäte, Pyroxene	
D. Die Erstarrung von Vierstoff- und Mehrstoffsystem	114
Olivin-Pyroxen-Anorthit, Plagioklase, Orthoklas-Albit	
Diopsid-Albit-Anorthit	
4. Chemischer Einfluß des Nebengesteins auf die Erstarrungsprodukte des Magmas.	122—127
5. Hinweis auf die Vorgänge der Autometamorphose	127—128

III. Teil. Chemie der magmatischen Exhalationen (G. Berg)

1. Physikalisch-chemische Grundlagen	129—136
2. Anwendungen auf die Verhältnisse in der Natur, Systematik	136—140
3. Pneumotektische Restmagmen (Pegmatite)	141—154
4. Liquidentmischte Magmenteile (Sulfid- und Eisenerzmagmen)	154—157
5. Exhalationen der Tiefengesteine	157—168
a) Pneumatohydatogene Restlösungen	157
Kontaktmetasomatose	166
b) Perimagmatische hydrothermale Exhalationen	170
Perimagmatische Metasomatose	179
c) Apomagmatisch hydrothermale Exhalationen	181
Apomagmatische Metasomatose	184
6. Unterirdische Exhalationen vulkanischer Magmen	186—193
7. Exhalationen aktiver Vulkane	193—210
a) Die Ursache vulkanischer Aktivität	193
b) Die chemische Zusammensetzung der Fumarolengase und die Klassifikation der Fumarolen	198
Primäre Fumarolen	203
Resurgente Fumarolen	205
Gestörte Fumarolen	205
Posthume Fumarolen	207
c) Die Mineralien vulkanischer Oberflächen-Exhalationen	208
8. Die chemischen Vorgänge bei submarinen Eruptionen	210—211
9. Die Mineralquellen	211—219
a) Bildung und Lösungsinhalt der Mineralquellen	211
b) Klassifikation der Mineralquellen	217

IV. Teil. Die Verwitterung (Fritz Behrend)

Einleitung	220
Physikalische Verwitterung	221
Endokinetische Verwitterungsvorgänge	222
1. Trockene Verwitterung	222
a) Physikalische Grundlagen	222
b) Der Einfluß des Klimas	228
c) Die Wirkung der trockenen Verwitterung	229
2. Volumenzunahme durch Hydratbildung	233

Exokinetische Vorgänge	234
A. Sprengwirkungen	234
1. Volumenänderung der Gesteine durch Kapillarwirkung des Wassers	234
2. Frost	236
a) Physikalische Grundlagen	236
b) Regelation	246
c) Andere Wirkungen des Frostes	245
3. Physikalische Zerstörung durch Organismen	247
B. Schleif- und Stoßwirkungen	248
1. Physikalische Wirkungen des bewegten Wassers	248
a) Solifluktion	248
b) Erosion	249
c) Meeresbrandung	250
2. Eis	252
3. Sandwind (Korrasion)	253
Chemische Verwitterung	254
Allgemeine Vorbemerkung	254
Die Agenzien der chemischen Verwitterung	256
A. Das Wasser und seine Eigenschaften	256
1. Die Lösefähigkeit des Wassers	256
a) Löslichkeit von Gasen	256
b) Löslichkeit fester Stoffe	260
2. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers	262
3. Hydrolyse	263
4. Wirkung der Hydrolyse auf die Löslichkeit der Silikate	266
5. Die Viskosität des Wassers	271
6. Die Kapillarbewegung des Wassers	272
B. Die im Wasser gelösten aktiven Lösungsmittel	273
1. Stickstoffverbindungen	274
2. Sauerstoff	277
3. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd	278
4. Kohlensäure	279
5. Chlor und Chlorverbindungen	283
6. Schwefelsäure	284
7. Humus	286
C. Die Verteilung der Gase in der Bodenluft	293
D. Chemische Einwirkung des Lichtes	294
E. Chemische Einwirkung der Organismen	294
F. Zusammenfassung	296
Die Produkte der chemischen Verwitterung	297
Einleitung	297
Die tonige Verwitterung	299
1. Die Kolloidstoffe der Verwitterung	300
a) Kieselsäure	300
b) Tonerde	303
c) Eisen	304
2. Chemische Reaktion zwischen Tonerde und Kieselsäure	306
3. Chemische Reaktion in den Gelniederschlägen	308

	Seite
4. Physikalische Reaktion der Kolloidphase von SiO_2 und Al_2O_3	309
Mängel in den bisherigen Versuchsanordnungen	313
5. Adsorption und Austausch der Kationen	313
6. Einfluß der Kolloide und Elektrolyte auf die Struktur des Verwitterungsbodens	316
7. Analysen	319
Anhang	
Kaolin	323
Die äußeren Zersetzungsbedingungen	325
Ortstein	329
Die lateritische Verwitterung	
1. Der Begriff „Laterit“	333
2. Das Wesen der lateritischen Verwitterung	336
3. Verschiedene Hypothesen der Lateritbildung	340
4. Verlauf der lateritischen Verwitterung	343
Bauxitbildung auf Kalkstein	355
Beziehung zwischen Klima und Boden	356
Klimatische Bodenzonen	360
Verwitterung im ariden Klima	360
Verwitterung im humiden Klima	363
Verwitterungen im nivalen Klima	366
Verwitterungsvorgänge an Erzmineralien	368
Kupfer	369
Silber	374
Blei- und Zinkerze	375
Gold	377
Oxydische Eisenerze	378
Die Wanderung der Kieselsäure bei der Verwitterung	379
Das Verhalten von Eisen und Mangan bei der Verwitterung	383
Tiefenverwitterung	387
Submarine Gesteinszersetzung	389

V. Teil. Die Bildung der Sedimente (Fritz Behrend)

Physikalische Sedimentation	393
Wind-(äolische)Sedimente	393
1. Sanddünen	393
2. Staubsedimente	396
Löß	397
Physikalische Sedimentation in Wasser	401
Transport und Sedimentation kleinster Teilchen	405
Chemische Sedimente	412
Allgemeines	412
Bildung von Kalkkarbonat	420
a) Bildung und Unterscheidung von Kalk und Aragonit	421

	Seite
b) Rein organische Ausscheidung von Kalk im Wasser	422
c) Anorg. Ausfällung von Kalk unter Beteiligung von Organismen	425
d) Organische Ausfällung von Kalk	427
Dolomit	429
Magnesit	431
Eisenkarbonat	432
Salzlagerstätten	433
a) Allgemeines	433
b) Theorien über die Bildung von Salzlagerstätten	435
c) Einige Eigenschaften der im Meerwasser gelösten Salze	437
d) Ausscheidung von Gips und Anhydrit	440
e) Steinsalz	442
f) Die übrigen Meeressalze	443
Kieselsedimente	451
a) Organische Kieselsäureabscheidungen	451
b) Kieselsinter	453
c) Feuerstein und Hornstein	454
Sedimentäre Eisensilikate	457
a) Glaukonit	457
b) Andere Eisensilikate	461
Oxydische Eisenerze als Sedimente	462
a) Die Form des Eisens in den Verwitterungslösungen	462
b) Ausfällung des Eisens durch Bakterien	463
c) Oolithische Eisenerze	465
d) Vulkanische Exhalationen als Quelle für die Bildung von sedimentären Eisenoxyden	466
Phosphate	468
Sulfide als Sedimente	471
Anhang: Oolithbildung	473
Organische Sedimente	480
Kohle	480
a) Verwesung, Vermoderung, Ver torfung, Fäulnis	480
b) Moor und Torf	481
c) Die Materialien für die Bildung der Humusstoffe.	484
d) Die Umwandlung der Humusstoffe in Kohle	486
e) Faulschlamm (Sapropel) und die Bildung der Mattkohlen	489
f) Andere Liptobiolithe	491
g) Petrographische Unterscheidung der Kohlenbestandteile	492
h) Verwitterung der Kohlen	494
Erdöl	000
a) Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe	494
b) Entstehung des Erdöls	499
c) Die Bildung der Öllagerstätten	502
d) Primäre Lagerstätten	505
e) Sekundäre Lagerstätten	505
f) Ölwanderung	505

VI. Teil. Chemie der Metamorphose (G. Berg)

Begriff und Einteilung der Metamorphose	507
A. Autometamorphe Vorgänge	510—520
1. Autometamorphose erkaltender Eruptivgesteine	510
Synanthesische Bildungen	512
Pneumatolytische Autometamorphose	513
2. Diagenese der Sedimente	514
3. Diagenese alternder Eruptivgesteine	518
B. Allometamorphe Vorgänge ohne Stoffzufuhr	520—542
1. Thermometamorphose	520
2. Dynamometamorphose	528
bei allseitigem Druck	528
bei einseitigem Druck	530
3. Regionalmetamorphose	534
Epizone	536
Mesozone	537
Katazone	539
4. Diaphthorese	541
C. Allometamorphe Vorgänge mit Stoffzufuhr	542—566
1. Injektionsmetamorphose	542
Die Bildung der Migmatite	546
2. Pneumatolytische Kontaktmetamorphose	547
a) Kontaktmetamorphose mit Alkalizufuhr	550
b) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Fluor und Bor	552
c) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Kieselsäure	553
d) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Eisen und Magnesia	554
e) Kontaktmetamorphose mit Sulfidzufuhr	556
f) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Chlor	557
g) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Phosphorsäure	558
3. Hydrothermale Metamorphose	558
a) Propylitisierung und Alunitisierung	559
b) Serizitisierung und verwandte Vorgänge	562
c) Dolomitisierung	564
d) Verkieselung	565
e) Kaolinisierung und Hydratbildung	566

Erster Teil

Chemie des gesamten Erdkörpers (Geochemie).

1. Chemie der Erdrinde.

a) Die uns bekannten Teile der Erdrinde und ihre chemische Zusammensetzung.

Über die Zusammensetzung des Erdkörpers können wir durch direkte Beobachtung nur sehr geringe Kenntnis erwerben. Unsere Beobachtungen sind im wesentlichen an die Oberfläche der Landmassen gebunden, und auch von diesen ist nur ein verhältnismäßig geringer Teil einigermaßen eingehend durchforscht. Was unter der Oberfläche liegt, kennen wir durch unmittelbaren Augenschein nur aus Bergwerken, und die vom Bergbau unterteuften Teile des Landes machen natürlich nur einen ganz kleinen Bruchteil, sicher bei weitem noch kein Millionstel der Landoberfläche aus. Auch die Tiefe, bis zu der wir in die Erde eingedrungen sind, ist verschwindend im Verhältnis zum Halbmesser der Erdkugel. Der tiefste Bergbau der Welt ist derjenige der Golderzgruben von Morro Velho im brasilianischen Staate Minas Geraes, wo die Grube St. John del Rey bis 2262 m Tiefe unter die Erdoberfläche vorgedrungen ist. Alle anderen Schächte sind wesentlich weniger tief. Die Red Jacket Kupfergrube am Oberen See in Nordamerika hat einen Schacht von 1500 m Tiefe, in Europa ist der tiefste Schacht der Adalbertschacht der Silberbleierzgrube von Příbram in Böhmen mit 1200 m Tiefe. Weitaus die meisten Bergbaue bewegen sich in Tiefen von weniger als 1000 m. Mit Bohrlöchern ist man nur unwesentlich tiefer vorwärts gekommen. Das tiefste Bohrloch der Welt war bis vor kurzem ein Erdöl-Bohrloch in Athens Feld in Kalifornien mit 2318 m Tiefe, das übrigens in der kurzen Zeit von 9 Monaten hergestellt wurde. Jetzt (Anfang 1917) ist als tiefstes eine Gasbohrung Mc Chance in Pennsylvanien zu bezeichnen, die 2365 m tief ist. Im allgemeinen ist man also nicht mehr als um einen Betrag von 0,035% des Äquatorhalbmessers ins Innere der Erde vorgedrungen.

72,7% der Erde ist mit Wasser bedeckt und von dem Untergrund der Wasserflächen, dem Meeresboden, kennen wir nur an ganz vereinzeltten Punkten die Zusammensetzung. Wir kennen sie nur von der aller obersten Schicht, da die Rohre der Lotapparate nur in ganz weichem Schlamm mehr als $\frac{1}{2}$ m

Überhöhung dargestellt werden, sind in Abb. 1 im wahren Höhenmaßstabe abgebildet.

Wenn man von „den uns bekannten Teilen“ der Erdkruste spricht, so rechnet man zumeist mit einer Tiefe von 16 km nach dem Vorbilde von F. W. Clarke¹⁾, der schon in der ersten Auflage seines Buches eine Tiefe von 10 miles seinen Berechnungen über die Zusammensetzung der Erdkruste zugrunde legte. Der Ozean, dessen im wesentlichen recht gleichbleibende Zusammensetzung wir natürlich auch kennen, sowie die Lufthülle, von der wir nur für die obersten ganz verdünnten Schichten die chemische Zusammensetzung nicht genau erforschen können, gehören ebenfalls zu den „uns bekannten Teilen des Erdkörpers“ und zwar macht von der Gesamtheit die Hydrosphäre 6,91% die Atmosphäre 0,03% dem Gewicht nach aus. Die rund 93% Lithosphäre bestehen nach Clarkes sehr zuverlässigen Schätzungen aus 95% Eruptivgesteinen und 5% Sedimenten, und zwar 4% Schiefer, 0,75% Sandstein und 0,25% Kalkstein, (auf Summe = 93,06 umgerechnet: 88,41%, 3,72%, 0,70%, 0,23%).

Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung dieser Teile der Erde ist nun als Mittel aus Hunderten, bei den Eruptivgesteinen aus vielen tausend sehr genauen chemischen Analysen berechnet worden. Washington berechnete das Mittel aus 1811 Analysen von Eruptivgesteinen aus aller Welt. Harker²⁾ stützte sich auf 397 Analysen von britischen Eruptivgesteinen. Clarke und Washington³⁾ faßten die Analysen aller im Laboratorium des U. S. Geol. Survey untersuchten Gesteine zusammen. Für die Berechnung der Sedimente legte Clarke 78 Schieferanalysen, 253 Sandsteinanalysen und 345 Kalksteinanalysen zugrunde. In neuerer Zeit sind auch mit der ausdrücklichen Absicht, einen mittleren Wert zu erhalten, Analysen von einem sorgfältig hergestellten Gemisch Hunderter von Gesteinsproben angefertigt worden.

Für die Zusammensetzung des Ozeanwassers sind die wertvollsten Angaben noch immer diejenigen, die Dittmar⁴⁾ als Mittel aus 77 Wasserproben der Challengerexpedition zog. Er fand im Lösungsrückstand

Cl	55,29%	Na	30,59
Br	0,19	K	1,11
SO ₄	7,69	Ca	1,20
CO ₃	0,21	Mg	3,72
100,00			

¹⁾ F. W. Clarke, The data of geochemistry. 5. Ausg. N. S. Geol. Surv. Bull 770.

²⁾ A. Harker, On the average composition of British igneous rocks. Geol. Magaz. 1899 S. 220.)

³⁾ Clarke u. Washington, The composition of the earth' crust. Un. States Geol. Survey Prof. Paper 127.

H. S. Washington, The chemistry of the earth' crust, Un. States Geol. Surv. Prof. Paper Nr. 14.

⁴⁾ W. Dittmar, Challenger Rept. Physics and chemistry, Vol. 1.

Neue Forschungen bestehen über den Kupfergehalt. Biltz und Markus (Zschr. f. anorgan. Chemie 1909, S. 236) berechnen ihm zu ungefähr 0,017 g im cbm Meerwasser. Rose und Bodansky¹⁾ nehmen fast das zehnfache an (0,14 g).

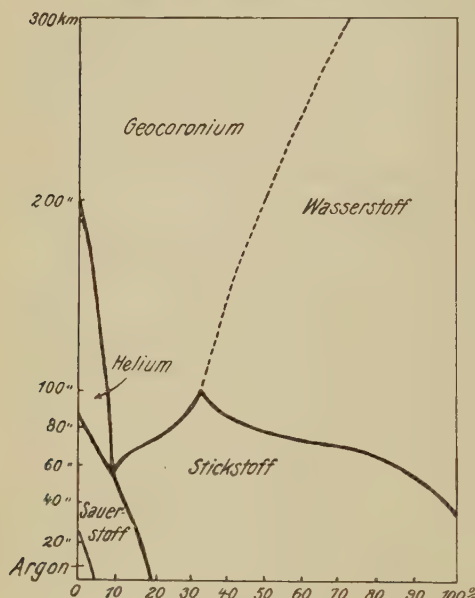


Abb. 2. Graphische Darstellung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre nach Wegener

Über die Zusammensetzung der Atmosphäre sind wir mit Sicherheit nur über die unteren Teile unterrichtet. Nach oben zu nimmt zunächst der Sauerstoffgehalt langsam ab. In 55 km Höhe beträgt er nicht mehr 20, sondern nur noch 10–12%, denn von etwa 60 km an nehmen Sauerstoff und Stickstoff sehr schnell ab, und von 100 km Höhe an besteht die Atmosphäre wahrscheinlich nur noch aus Wasserstoff und vielleicht aus dem noch unbekannten Geocoronium, auch Helium dürfte in diesen obersten Teilen der Atmosphäre noch einige Rolle spielen (Abb. 2). Der Menge nach ist aber die ganze

Wasserstoff-Heliumatmosphäre vollkommen verschwindend, weil die Gase in dieser Höhe unter so geringem Druck stehen und daher in solch enormer Verdünnung vorhanden sind, daß ihre Masse im Verhältnis zu den unteren Teilen vollkommen gleich Null gesetzt werden kann.

Die Einzelheiten über die Zusammensetzung der uns bekannten Teile der Erde sind aus folgender Tabelle, in der der Salzgehalt des Ozeanwassers, der ja sehr wechselt, im Mittel zu 3,726% angenommen ist.

Eruptivgesteine	Schiefer	Sandstein	Kalkstein	Hydrosphäre	Atmosphäre
(88,41%)	(3,72%)	(0,70%)	(0,23%)	(6,91%)	(0,03%)
SiO ₂ 59,12	58,11	78,31	5,19	H ₂ O 96,24	N 75,77
Al ₂ O ₃ 15,34	15,40	4,76	0,81	Cl 2,07	O 22,69
Fe ₂ O ₃ 3,08	4,02	1,08	} 0,54	Na 1,14	A 1,23
FeO 3,80	2,45	0,30		Mg 0,14	H ₂ O 0,27
Mg O 3,49	2,44	1,16	7,89	Ca 0,05	CO ₂ 0,04
CaO 5,08	3,10	5,50	42,57		

¹⁾ Rose und M. Bodansky, Biochemical studies on marine organisms. Journ. of biol. Chemie 44, Heft 1, (1920).

Eruptivgesteine	Fortsetzung				Hydrosphäre	Atmo- sphäre
	Schiefer	Sandstein	Kalkstein			
Na ₂ O 3,84	1,30	0,45	0,05	K	0,04	
K ₂ O 3,13	3,24	1,32	0,33	SO ₄	0,27	
H ₂ O 1,15	4,99	1,63	0,77	Br	0,008	
CO ₂ 0,102	2,63	5,04	41,54	C	0,008	
TiO ₂ 1,050	0,65	0,25	0,06	J	0,00018	
ZrO ₂ 0,039						
P ₂ O ₅ 0,299	0,17	0,08	0,04			
Cl 0,048			0,02			
F 0,030						
SO ₃ —	0,65	0,07	0,05			
S 0,052			0,09			
(Ce Y) ₁ O ₃ 0,020						
Cr ₂ O ₃ 0,055						
V ₂ O ₃ 0,026						
MuO 0,124			0,05			
NiO 0,025						
BaO 0,055	0,05	0,05				
SrO 0,022						
Li ₂ O 0,007						
Cu 0,010						
Zn 0,004						
Pb 0,002						
C	0,80					

Von besonderem Interesse ist es nun noch, zu rechnen, in welcher Menge die häufigsten Mineralien in der Lithosphäre zugegen sind. Auch hier hat Clarke sehr interessante Berechnungen durchgeführt und findet für das Mittel der Eruptivgesteine, der Schiefer- und Sandsteine folgende Werte, aus denen sich dann für die relative Verbreitung der wichtigsten Mineralien, die in der letzten Reihe verzeichneten Zahlen ermitteln lassen.

	In Eruptiv- gesteinen:	In Schiefern:	In Sand- steinen:	In Kalk- steinen:	In der ganzen Lithosphäre:	
Quarz	12,0%	22,3% ¹⁾	66,8%	4,7%	Quarz ¹⁾	12,6%
Feldspat	59,5	30,0	11,5	—	Orthoklas	17,7
Glimmer	3,8	—	—	—	Plagioklas	40,2
Eisenmagnesia silikate	} 16,8	—	—	—	Glimmer	3,6
					FeMg silikat	3,6
Ton	—	25,0	6,6	2,1	Ton	1,1
Karbonate	1,1	5,7	11,1	CaCO ₃ 75,9	Kalzit	1,5
				MgCO ₃ 16,1	Dolomit ²⁾	0,1

¹⁾ Quarz + Chalcedon + Opal = freie Kieselsäure.

²⁾ Die Menge des freien Mg CO³ (Magnesites) ist verschwindend.

	In Eruptiv- gesteinen:	In Schiefern:	In Sand- steinen:	In Kalk- steinen:	In der ganzen Lithosphäre:
Eisenoxyde	3,9	5,6	1,8	0,5	Magnetit + Hämatit ¹⁾ 3,7 Limonit + Hydro- hämatit 0,2
And. Mineral.	2,9	11,4	2,2	0,7	Akzessorien d. Eruptiv- gesteine 2,9 Akzessorien d. Sedi- mente 0,4

Schon vor Jahrzehnten hat J. H. L. Vogt²⁾ sich bestrebt, über die Angaben der üblichen Gesteinsanalysen hinaus einen Überblick darüber zu gewinnen, in welchem Prozentsatz auch die selteneren Elemente am Aufbau der uns bekannten Gebiete der Erde teilnehmen. Die Frage nach der „relativen Verbreitung der Elemente“ ist seitdem immer wieder angeschnitten worden. Die sicherste Auskunft erhalten wir natürlich für solche Elemente, die, wenn auch in ganz minimalen Mengen, in den Gesteinen noch chemisch nachweisbar sind.

Jede Analyse eines Eruptivgesteines gibt uns Auskunft über die Menge der „gesteinsbildenden“ Elemente, deren relative Häufigkeit in der Lithosphäre folgende Zahlen ergibt:

O	46,71	Ca	3,65
Si	27,96	Na	2,75
Al	8,07	K	2,58
Fl	5,05	Mg	2,08

Bezieht man die Hydrosphäre und Atmosphäre mit ein, berechnet also die relative Verbreitung in den uns bekannten Teilen der Erde, so ergeben sich für diese Elemente die Werte:

O	49,42	Ca	3,39
Si	25,75	Na	2,64
Al	7,51	K	2,40
Fe	4,70	Mg	1,94

Zusammen machen diese 8 Elemente demnach 97,85% der Erdrinde aus. Daneben gibt es nun eine ganze Reihe von Elementen, die in geringer Menge bei genügend sorgfältiger Untersuchung in jedem Eruptivgestein nachweisbar sind oder doch in so vielen, daß wir es wagen dürfen, einen Mittelwert zu bilden. Beim Wasserstoff und beim Sauerstoff dürfen wir natürlich nicht

¹⁾ $\frac{9}{10}$ des Fe_2O_3 -gehaltes als Magnetit, $\frac{1}{10}$ als Hämatit berechnet.

²⁾ J. H. L. Vogt, Die relative Verbreitung der Elemente. Z. pr. Geol. 1898.

nur auf den H_2O -Gehalt der Eruptivgesteine und Sedimente zurückgreifen, sondern müssen auch den Ozean, der 6,91% der uns bekannten Erdrinde ausmacht, mit in Rechnung setzen. Beim Stickstoff müssen wir die 75,77% N in der Atmosphäre berücksichtigen. Dann erhalten wir noch eine ziemlich zuverlässige Auskunft über folgende Elemente:

H	0,88	C	0,087	Cr	0,033	Ni	0,018
Ti	0,58	Mn	0,080	N	0,030	Sr	0,017
Cl	0,188	S	0,048	Fl	0,027	V	0,016
P	0,120	Ba	0,047	Zr	0,023	Cu	0,010

Die Summe dieser Elemente ergibt also weitere 2,11% oder mit den 8 vorgenannten zusammen 99,96%. Alle anderen Elemente machen zusammen nur 0,04% der Erdrinde aus (die ersten 12 Elemente: O Si Al Fe Ca Na K Mg H Ti Cl P umfassen 99,62%).

Neuerdings hat G. Berg¹⁾ versucht, die relative Häufigkeit dieser Elemente zu bestimmen. Er kommt auf dem Wege von Schätzungen für die technisch wichtigen Metalle zu folgenden Zahlen:

	Tausendstel		Tausendstel		Millionstel
	%		%		%
Mangan	80	Blei	0,8	Antimon	23
Chrom	33	Molybdän	0,72	Cadmium	11
Nickel	18	Zinn	0,5	Uran	5
Vanadium	16	Arsen	0,55	Silber	4
Kupfer	10			Wismut	3,4
Zink	5,7			Quecksilber	2,7
Wolfram	5,5			Gold	0,1
Kobalt	1,8			Platin	8 Milliardenstel %

Ziemlich genau sind wir im Bilde über das gegenseitige Verhältnis der Mengenbeteiligung der seltenen Erden in den Mineralien, in denen sich diese finden. Das Verhältnis steht nämlich, wie V. M. Goldschmidt²⁾ auf dem Wege der Röntgenspektroskopie nachwies, in gesetzmäßiger Abhängigkeit von den Atomgewichten und der Ordnungszahl im periodischen System. Da

¹⁾ G. Berg, Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente Z. prakt. Gl. 1925 S. 73.

NB. Die von uns angegebenen Zahlen mußten gegen diejenigen in der zitierten Veröffentlichung etwas geändert werden. Es wurden nämlich in dem Aufsatz in der Ztschr. f. prakt. Geologie für die häufigeren Elemente die Zahlen aus der Tabelle von Clarke und Washington entnommen und dabei übersehen, daß dort, offenbar bei der Angabe für Sauerstoff ein Druckfehler vorliegen muß, da bereits die Summe der ersten 21 Elemente den Wert von 100%, die Gesamtsumme trotz der beigedruckten Zahl = 100,00% die Hundert um ein volles Zehntel Prozent überschreitet.

²⁾ V. M. Goldschmidt und L. Thomassen: Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle i. d. Mineralien. Videnskapskapets Skrifter I Mat. naturv. Kl. 1924 Nr. 5.

Clarke und Washington (l. c.) einen Gehalt der Eruptivgesteine an Cer- und Ytter-Elementen von 0,015% nachweisen konnte und dementsprechend für die gesamte Erdkruste 0,014 annehmen (der Gehalt der Sedimente dürfte dem der Eruptivgesteine ungefähr gleich sein), so erhält man für die interessante Elementgruppe in Tausendstel Prozenten folgende Zahlen:

Yttrium	5,5	Samarium	0,6	Dysprosium	0,6
Lanthan	0,6	Europium	0,02	Holmium	0,1
Cerium	2,7	Gadolinium	0,6	Erbium	0,5
Praseodym	0,4	Terbium	0,1	Thulium	0,1
Neodym	0,4	Cassiopeium	0,14	Ytterbium	0,6

(Lutetium)

Das gesetzmäßige Auf und Ab in der Verbreitung dieser Elemente springt sofort in die Augen.

Die Elemente, die außer Na, Mg, K und Cl im Meerwasser gelöst sind, spielen natürlich nur eine geringe Rolle. Wir finden

Rubidium	3,4 Tausendstel %	Caesium	7,0 Millionstel %
Brom	0,6 „ %	Jod	6 „ %

Für die Edelgase, die mit Ausnahme einer geringen Menge Helium, die sich in den Gesteinen findet, nur in der Atmosphäre auftreten, ergeben sich unter Berücksichtigung dessen, daß die Atmosphäre nur 0,03% der Erdkruste ausmacht, die Zahlen

Argon	0,36 Tausendstel %	Krypton	20 Milliardstel %
Neon	0,5 Millionstel %	Xenon	2,4 Milliardstel %.
Helium	0,42 Millionstel %		

Die relative Verbreitung der Platinbegleiter ist im Verhältnis zur Verbreitung dieses seltenen Metalles, wie es uns das Mittel zahlreicher Platinanalysen ergibt:

Osmium	0,6 Milliardstel %	Palladium	85 Billionstel %
Iridium	0,3 Milliardstel %	Ruthenium	23 Billionstel %.
Rhodium	90 Billionstel %		

Für die Begleiter des Zinks, des Zinns und des Schwefels finden wir:

Gallium	0,1 Millionstel %	Germanium	3 Milliardstel % ¹⁾
Thallium	85 Milliardstel %	Selen	2,5 Millionstel %
Indium	0,9 Milliardstel %	Tellur	60 Milliardstel %.

Endlich sind noch zu erwähnen:

Thorium	2,5 Tausendstel %	Niob	4 Millionstel %
Hafnium	2,0 Tausendstel %	Tantal	1,2 Millionstel %
Bor	1,4 Tausendstel %	Scandium	75 Millionstel %
Beryllium	0,5 Tausendstel %		

¹⁾ Wahrscheinlich in nicht nachweisbarer Menge weit verbreitet und daher mehr (vgl. S. 48).

sowie natürlich als weitaus seltenstes Element Radium mit einem Anteil von 2 Billionstel % am Aufbau der Erdrinde. (Die Berechnung des Radiumgehaltes aus der Emanation durch Clarke und Washington l. c., die die hundertfache Menge des Radiumgehaltes ergibt, hält G. Berg l. c. für abwegig, da geringe Radioaktivitäten auch von anderen, und zwar z. T. sehr verbreiteten Elementen bekannt sind.)

In der Zusammenstellung erhalten wir demnach folgende Reihe der Häufigkeit der Elemente in den uns bekannten Teilen der Erde.

Sauerstoff	49,42%	Zink	5,7 Tausend-	Scandium	75 Millionstel
Silicium	25,75	Yttrium	5,5 stel %	Cäsium	70 %
Aluminium	7,51	Wolfram	5,5	Antimon	23
Eisen	4,70	Lithium	5,0	Europium	20
Kalzium	3,39	Rubidium	3,4	Cadmium	11
Natrium	2,64	Cerium	2,7	Jod	6
Kalium	2,40	Thorium	2,5	Uran	5
Magnesium	1,94	Hafnium	2,0	Silber	4
	97,85%	Kobalt	1,8	Niob	4
Wasserstoff	0,88	Neodym	1,7	Wismut	3,4
Titan	0,58	Bor	1,4	Quecksilber	2,7
Chlor	0,188		99,99%	Selen	2,5
Phosphor	0,12	Blei	0,8 Tausend-	Tantal	1,2
	99,62%	Molybdän	0,72 stel%	Indium	0,9
Kohlenstoff	0,087	Lanthan	0,6	Neon	0,5
Mangan	0,080	Samarium	0,6	Helium	0,42
Schwefel	0,048	Gadolinium	0,6	Gold	0,1
Barium	0,047	Dysprosium	0,6	Gallium	0,1
Chrom	0,033	Ytterbium	0,6	Thallium	85 Millard-
Stickstoff	0,030	Brom	0,6	Tellur	60 stel %
Fluor	0,027	Zinn	0,6	Krypton	20
Zirkonium	0,023	Arsen	0,55	Platin	8
Nickel	0,018	Erbium	0,5	Germanium	3
Strontium	0,017	Beryllium	0,5	Xenon	2,4
Vanadium	0,016	Praseodym	0,4	Osmium	0,6
Kupfer	0,010	Argon	0,36	Iridium	0,3
	99,96%	Cassiopeium	0,14	Rhodium	90 Billionstel
		Terbium	0,1	Palladium	85 %
		Holmium	0,1	Ruthenium	23
		Thulium	0,1	Radium	2

Eine direkte Abhängigkeit der Häufigkeit der Elemente von ihrem Atomgewicht bzw. ihrer Stellung im periodischen System, wie sie Goldschmidt (l. c.) von den Schwererden nachweisen konnte, besteht anscheinend in

der Gesamtheit der Elemente nicht. Immerhin läßt sich nicht übersehen, daß bei den meisten Elementgruppen die obersten, also die mit dem kleinsten Atomgewicht, die häufigsten sind und daß auch innerhalb der Reihen auffällig oft die Häufigkeit mit steigendem Atomgewicht abnimmt, z. B. in der Reihe Na Cu Ag Au oder in der Reihe N V Nb Ta oder P As Sb Bi; oder S Se Te oder Cl Br J.

Mit wenig Ausnahmen sind auch von 2 benachbarten Elementen die mit gerader Ordnungszahl häufiger als die mit ungerader.

b) Die natürlichen Elementkombinationen.

Eine außerordentlich auffällige Tatsache ist die, daß in der Natur gewisse Elemente immer zusammen gefunden werden. Die „natürlichen Elementkombinationen“ sind nicht nur von theoretischem Interesse, sondern haben auch eine sehr hohe praktische Bedeutung, da sie uns helfen können, die Lagerstätten der technisch wichtigen Elemente, also namentlich der Metalle, aufzusuchen. Viele von diesen Kombinationen sind ohne weiteres aus der Stellung im periodischen System erklärlich. Als Beispiel erwähnen wir

die Edelgase He Ne Ar Kr Xe, die sich nur in der Atmosphäre in geringen Mengen finden, mit Ausnahme des He, das als Produkt radioaktiver Zerfallsprozesse auch in Gesteinen und Uranerzen vorkommt;

die Halogene F Cl Br I im Wasser des Ozeans, der Schwefel und seine Vertreter S Se Te in sulfidischen Schwermetall-Lagerstätten.

Andere Elementkombinationen sind in horizontalen Reihen geordnet. Auffallend ist z. B. die benachbarte Stellung der gesteinsbildenden Elemente in der linken Seite der 2. und 3. Horizontalreihe K Na Ca Mg Al und sein treuer Begleiter Sc Si und, wenn man von H und O absieht, das häufigste seltenere Element der Gesteine Ti.

Auffallend ist ferner die Häufung der Elemente pneumatolytischer Gesteinsbildungen in der obersten Reihe Li Be B F. N gehört allerdings nicht dazu, O ist allgegenwärtig, dafür ist aus dem rechten Teil der zweiten Reihe P für die echten Pneumatolytbildungen, Cl für die sich eng an die Pneumatolytbildungen anschließenden Skapolithgänge und S für viele halbpneumatolytische Erzgänge bezeichnend.

Paragenetisch eng zusammengehörig sind ferner Mn Fe Ni (Co hat ein etwas anderes Vorkommen), sowie die Platinmetalle Ru Rh Pd Os Ir Pt.

Zu letzteren zwei Triaden stehen die neuentdeckten Elemente Rhenium und Masurium in demselben Verhältnis wie Mangan zu Eisen, worauf schon vor der Entdeckung dieser Elemente hingewiesen worden war.¹⁾

Die auf hydrothermalen Erzgängen zumeist als Sulfide auftretenden Schwermetalle bilden die unteren Teile der rechten Vertikalreihen. Cu Ag Au, Zn

¹⁾ G. Berg, Das natürliche Zusammenvorkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System. Ztschr. f. angew. Chemie 1924 S. 352.

seine Begleiter Cd Ga Jn Tl, Hg Sn, Pb die Sulfosalzbilder As Sb, Bi sowie S und seine Vertreter Se und Te. An letztere beiden ist das Gold, soweit es nicht gediegen vorkommt, allein gebunden. Auch die linke Seite der 6. Doppelreihe Mo W U bildet Erzgänge, aber diese 3 Elemente sind unmittelbar an die erzbringenden Eruptivgesteine gebunden und finden sich mit Ausnahme des Molybdäns als Oxyde. Darin schließt sich ihnen das Zinn an, welches aber, wie schon angedeutet, eine doppelte Rolle spielt, einmal als pneumatolytisches Oxyd, das andere Mal wie As und Sb als hydrothermaler Sulfosalzbildner. Einzelne ganz besonders häufige Kombinationen sind nach dem periodischen System nicht zu vermuten, vor allen Zn Pb Ag sowie Sn W, zu denen sich gerne noch Bi gesellt und die häufige Kombination Hg Sb. Ganz eigenartig sind die Beziehungen, in denen in den Eruptivgesteinen die selteneren Elemente zu den häufigsten „gesteinsbildenden“ Elementen stehen. Natronreiche Gesteine enthalten meist verhältnismäßig viel Lithium, Zirkon, Cerium und Chlor, während in den kalireichen Alkaligesteinen sich Barium, Beryllium, Zinn, Fluor und Bor ansammeln. Von den basischen Eruptivgesteinen enthalten die eisenreichen meist viel Titan, Mangan, Vanadin, Nickel und etwas Kobalt. Die magnesiareichen enthalten verhältnismäßig viel Chrom und Platin.

Auffallend ist ferner, daß Natrium gern mit Eisen geht (man denke an die Natron-Eisen-Pyroxene der Alkaligesteine), Kalium liebt mehr als basischen Gegenpol das Magnesium. Die Kombination $\text{Na} + \text{Fe}$ und $\text{K} + \text{Mg}$ kann man sogar im Organischen wiedererkennen. Das Tierreich liebt Natron in der physiologischen Kochsalzlösung und Eisen im Blut, die Pflanzen sind reich an Kali und enthalten auch im Gegensatz zum Tierkörper Magnesium im Chlorophyll, worauf Washington¹⁾ hinwies.

2. Chemie des Erdinnern.

Unsere Kenntnis über die Natur des Erdinnern.

Seit langem bemühen sich verschiedene Forscher, die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der uns unzugänglichen Teile des Erdinnern zu ergründen. Daß das Erdinnere nicht von gleicher chemischer Zusammensetzung sein kann wie die Erdrinde, beweist uns das spezifische Gewicht des Gesamt-Erdkörpers, das bekanntlich 5,5 ist, nach Gutenberg²⁾ wahrscheinlichster Wert unter Berücksichtigung verschiedenster Messungen 5,52.

¹⁾ H. S. Washington, An apparent correspondence between the chemistry of igneous magmas and of organic metabolism. Nat. acad. science Proc. vol. 2. S. 623 (1916).

²⁾ B. Gutenberg: Lehrbuch der Geophysik, Berlin (Gebr. Borntraeger) 1926, S. 441.

Die moderne Geophysik, namentlich die Beobachtung und Berechnung der Erdbebenwellen hat uns eine ganze Anzahl von physikalischen Einzelheiten über die Erde an die Hand gegeben, die wir bei Schlußfolgerungen über die Natur des Erdinneren heranziehen können und müssen.

Wir wissen, daß die Tiefen der Erde sich nicht in eigentlich flüssigem, sondern infolge des Druckes der auflastenden Rinde in einem stahlartig festen Zustand befinden, den man allerdings als latent flüssig bezeichnen kann, da er bei Aufhebung des Druckes sofort in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen würde.

Die Geophysik hat uns ferner gelehrt, daß es in der Erdkugel zwei Diskontinuitätsflächen gibt, an denen sich die Eigenschaften des Stoffes nicht mehr stetig mit zunehmender Tiefe, sondern sprunghaft ändern. Auf diese beiden Diskontinuitätsflächen hatte zuerst Wiechert¹⁾ hingewiesen. Er nahm ihre Tiefe zu 1500—2900 km an, seine Schüler (Klußmann, Zöppritz, Geiger, Gutenberg) haben aber später durch genauere Berechnungen bestimmt, daß die obere von ihnen schon in etwa 1200 km Tiefe liegt. Die Erde besteht also sozusagen aus einer Kugel mit zwei konzentrischen Schalen. Der Kern von 3500 km Durchmesser (Volumeninhalte 180 Milliarden Kubikkilometer = 16% des Erdinhalts) hat ein spez. Gewicht von 9,6, die innere Schale von 1700 km Dicke (Volumeninhalte 409 Milliarden Kubikkilometer = 39%) hat ein spezifisches Gewicht von 5,6, die äußere Schale ist 1200 km dick (Volumeninhalte 509 Milliarden Kubikkilometer = 45%) und hat ein spez. Gewicht von 2,9. (Gutenberg (l. c.) nimmt neuerdings die sehr abweichenden Werte 11, 4,7 und 3,5 an.) Die Gesteine der Oberfläche haben ein mittleres spezifisches Gewicht von 2,5. Daraus ersehen wir, daß auch innerhalb der einzelnen Schalen das spez. Gewicht nicht etwa gleich ist, sondern nach der Tiefe langsam und an den Diskontinuitätsflächen, wie gesagt, sprunghaft zunimmt.

Der Kern scheint nach übereinstimmenden Angaben von Gutenberg und Haalek²⁾ von gleichmäßiger Dichte zu sein, während über die Dichtezunahme in der Zwischenschicht sehr verschiedene Anschauungen herrschen.

Man hat den verschiedenen Zonen sogar Namen gegeben. Die äußerste Zone (Außenteil der äußeren Schale) mit einem spez. Gewicht von etwa 2,7 bezeichnet man, weil in ihr die Elemente Si und Al weitaus vorwiegen, als Zone der Alumosilikate, kurz Si-Al oder meist sogar Sal (man spricht ja auch von salischen Gesteinen).

In den unteren Teilen der äußeren Kugelschale herrscht ein spez. Gewicht von 2,8—3,5. Hier sind wahrscheinlich vorwiegend basische Silikatgesteine vorhanden, die durch reichliche Beteiligung der Silikate des Magnesiums, teilweise vertreten durch solche des Eisens, gekennzeichnet sind. Man nennt

¹⁾ Wiechert: Über die Massenverteilung im Innern der Erde. Nachr. Göttinger Ges. d. Wiss. 1897 S. 221.

²⁾ W. Haalek: Ztschr. f. angewandte Geophysik 1924 S. 257.

diese Zone daher Sima. Örtliche Schweremessungen zeigen uns, daß dieses Sima unter den Ozeanen eine viel dünnere Sal-Kruste über sich trägt als unter den Kontinenten, unter den tiefsten Teilen des Pazifik sogar wahrscheinlich bis zum Meeresboden reicht. Die Kontinente stellen sich also als Blöcke von 50 bis 60 km dicken Sal-Schollen dar, die auf dem Sima schwimmen (sehr lehrreiche Abb. hierzu in Gutenberg, Lehrbuch der Geophysik S. 468 und 469). Unterhalb der ersten Diskontinuitätsfläche haben wir zunächst ein spez. Gewicht von 4—4,7. Die Gesteine dieser Zone sind nach Ansicht gewisser Forscher noch silikatische Gesteine, jedoch reich an Ausscheidungen im äußeren Teil von oxydischem Eisenerz, in der Tiefe von metallischem Eisen. Da das Eisenoxyd wahrscheinlich zum guten Teil als Chromeisenstein vorhanden ist, das metallische Eisen aber, wie

wir später sehen werden, sicherlich als Nickeleisen zugegen ist, bezeichnet man die ganze Zone zwischen der ersten und zweiten Diskontinuitätsfläche als Fesima und zwar die oberen Teile als Crofesima, die unteren mit dem spez. Gewicht 5—6 als Nifesima. Der Kern der Erde besteht höchstwahrscheinlich aus reinem Nickeleisen. Man nennt ihn daher Nife. Sein spez. Gewicht ist etwa 8. Abb. 3 gibt uns die Verhältnisse im wahren Größenmaßstab wieder.

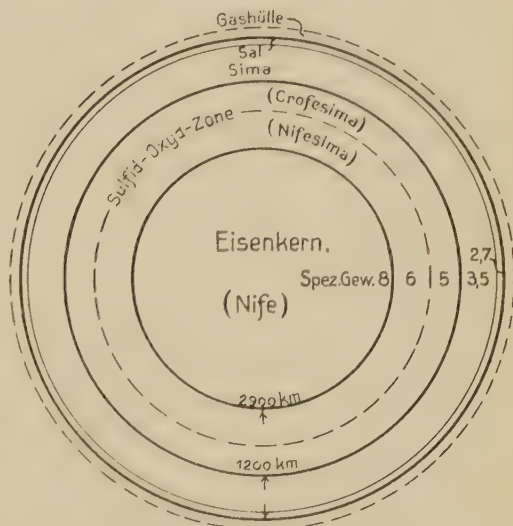


Abb. 3. Die verschiedenen Zonen des Erdkörpers
Maßstab 1 : 200 000 000 (1 mm = 200 km)

b) Die chemische Zusammensetzung der Meteoriten.

Über die wahrscheinliche Zusammensetzung des Erdinnern geben uns mittelbare, induktive Beweise die chemischen Zusammensetzungen der Meteoriten. Wir fassen die Meteoriten ja als Trümmer kleiner zersprungener Weltkörper unseres Sonnensystems auf, die, wenn sie zu nahe an die Erde kommen, von dieser aus ihrer Bahn abgelenkt werden und zur Erde herabfallen. Da wir nun aus der spektroskopischen Beobachtung der Sterne wissen, daß alle Gestirne unseres Sonnensystems im wesentlichen aus denselben Elementen aufgebaut sind wie unsere Erde, so können wir annehmen, daß

auch die Erde, wenn sie zerfiele, keine anderen Trümmer bilden würde als die Meteoriten sind. Wir haben also in den Meteoriten Trümmer vor uns, die der Zusammensetzung nicht nur der Erdrinde, sondern auch des uns sonst unbekannten Erdkernes entsprechen.

Bei weitem die meisten Meteorsteine bestehen bekanntlich aus gediegenem nickelhaltigem Eisen. Der Nickelgehalt¹⁾ wechselt in engen Grenzen zwischen 6,7 und 5,3%, nur von einem Meteorstein von Magara wird ein Nickelgehalt von 9,2% angegeben. Neben dem Nickel ist immer etwas Kobalt zu finden, zumeist etwa $\frac{1}{9}$ des Nickelgehaltes, also 0,8—0,6%. Der soeben erwähnte nickelreiche Meteorit enthält sogar 2,6% Co. Stets ist auch etwas Kupfer zugegen und zwar im Mittel 0,035%. Nur in seltenen Fällen steigt der Kupfergehalt bis 0,24%.

Das regelmäßige Vorhandensein von Mangan und Zinn wird bezweifelt, obwohl ältere Analysen in einzelnen Meteoren beträchtlichen Gehalt besonders von ersterem Element gefunden haben. (Honolulu 4,87%, Mocs sogar 5,77% Mn). Der Zinngehalt steigt bis 0,66% (Meteorit von Misshof).

An nichtmetallischen Elementen ist besonders Kohlenstoff zu erwähnen, von dem man bis 0,36% gefunden hat. Er ist in der Regel als Graphit vorhanden doch hat man bekanntlich im Meteoreisen auch winzige Diamantkörnchen gefunden. Das Element Phosphor ist zumeist als Phosphornickel-eisen zugegen, von dem die Meteoriten bis zu 2,9% enthielten.

Die meisten Meteoreisen sind nicht homogen, sondern bestehen aus gesetzmäßiger Verwachsung von nickelärmerem und nickelreicherem Eisen, die bei Ätzung in Form der Widmannstätten'schen Figuren heraustritt. Nickelreich sind die balkenförmigen Partien Kamazit, nickelarm ist die zwischen ihnen liegende Füllmasse (Plessit), besonders nickelreich (13—35%) ist der sog. Taenit, der in schmalen bandartigen Partien den Kamazit begleitet. In ihm kann auch der Kobaltgehalt bis über 2% steigen, doch ist auffälliger Weise das Verhältnis Co:Ni hier wesentlich kleiner als in der Gesamtmasse des Meteoreisens. Gelegentlich kommen auch Meteoreisen ohne den Aufbau aus Kamazit, Taenit und Plessit vor, in denen dann der Nickelgehalt wie in reinem Taenit bis über 25% steigen kann.

Maximalgehalt der Meteoreisen an fremden Elementen mit Ausnahme der sog. Ataxite (Zusammengestellt aus 415 Analysen in Doelter's (l. c.) ist.

Nickel	18,2 % Meteorit von Skoohum
	(29,99% „ „ Lime Creek nur eine der Analysen)
	(25,6 % „ „ Oktibeha isol. Taenit u. Plessit)
Kobalt	2,56% Kapeisen (Plessit)
Mangan	0,91% Meteorit von Seeläsgen
	(1,76% im Plessit vom Kapeisen)

¹⁾ Näheres über die chemische Zusammensetzung der Meteoriten findet man besonders in Doelter: Handbuch der Mineralchemie Bd. IV.

Kupfer	0,90%	Meteorit von Oktibeha
	0,35%	„ „ Bridgewater
Chrom	0,74%	„ „ Zacatecas
	0,35%	„ „ Tamarugal
Kohlenstoff	1,62%	„ „ Kendall County
	0,53%	„ „ Dunganon
Silizium	1,40%	„ „ Pitts
	0,68%	„ „ Agram
Phosphor	1,25%	„ „ Plymouth
Aluminium	1,38%	„ „ Agram
Schwefel	4,0 %	„ „ Lime Creek (Clairborne)
	1,24%	„ „ Toluca
Chlor	2,07%	„ „ Braunau
	1,48%	„ „ Lime Creek
Zinn	0,06%	„ „ Ponca Creek
Arsen	0,02%	„ „ Toubil.

Die Meteoreisen unterscheidet man je nach ihrer kristallinen Struktur in Oktaedrite, Hexaedrite und Ataxite. Letztere zeigen keine kristallische, sondern eine dichte Struktur. Ein Teil dieser Ataxite hat eine ganz abweichende chemische Zusammensetzung, nämlich einen den normalen Gehalt um das $2\frac{1}{2}$ -fache übersteigenden Nickelgehalt. Tschirwinsky hat aus 360 Analysen von Meteoreisen folgende Mittelwerte berechnet und auch den Eisengehalt der aus Eisen mit Silikateinsprengungen zusammengesetzten sog. Pallassite herangezogen.

	Mittel aus 360 Analysen	Speziell nickel- reiche Ataxite	Eisen der Pallassite
Fe	90,57	76,72	88,63
Ni	8,71	21,98	9,77
Co	0,69	1,01	0,55
Cu	0,06	0,22	0,06
Cr	0,06	0,04	—
P	0,22	0,13	0,14
S	0,16	0,68	0,17
C	0,11	0,05	0,31

An eigentlichen chemischen Verbindungen mit fester Formel findet man in dem Meteoreisen: Siliziumeisen, Kohlenstoffeisen Fe_3C (z. T. auch Fe_4C), Phosphornickeleisen, das in zwei verschiedenen Modifikationen als Schreibersit und Rhabdit vorkommt. Weiter kennt man Diamant, Graphit, amorphe Kohle und Siliziumkarbid (Moissanit). An Gasen hat man Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Methan gefunden und zwar ist in den Meteoreisen weitaus der Wasserstoff vorwiegend (63% des Gasgehaltes).

Ein besonderes Mineral, das in gewissen Meteorsteinen in großer Menge vorhanden ist, ist Einfach-Schwefeleisen, teils als reines Fe S (Troilit), teils als $\text{Fe S} + \times \text{S}$ (Magnetkies), meist jedoch als ersteres. Der Troilit findet sich im Meteoreisen meist in rundlichen tropfenförmigen Massen. Wenn nun der Meteorit sich beim Flug durch die Atmosphäre erhitzt und ins Glühen kommt, wird das Schwefeleisen, soweit es mit der Luft in Berührung kommt, oxydiert. Es wird „abgeröstet“ und zerfällt zu Schwefeldioxyd, das natürlich entweicht und lockerem Eisenoxyd, das spätestens beim Aufprallen des Meteoriten auf die Erde herausfällt. Durch Verbrennung von Troilitknollen sind offenbar die tiefen, oft über kirschgroßen Löcher entstanden, die wir an der Oberfläche vieler Meteoreisen beobachten, und die manchmal den Meteorstein förmlich durchlöchern.

An weiteren Sulfiden ist in Meteoreisen gelegentlich Daubreelit ($\text{Fe S Cr}_2 \text{S}_3$), sowie gelegentlich Magansulfid und Calziumsulfid (Oldhamit) gefunden worden.

Wesentlich seltener als die Eisenmeteoriten sind die Steinmeteoriten. Teils sind es reine Silikatgesteine, teils solche mit einzeln oder vielfach eingesprengten Eisentröpfchen. Selten sind die Pallassite, in denen Silikattröpfchen fein verteilt in einer Eisenmasse liegen. Die wichtigsten Mineralien der Steinmeteorite sind Olivin und Bronzit, die oft in feinstrahligen kugelförmigen Zusammenballungen, den sog. Chondren (diese Meteoriten nennt man dann Chondrite) auftreten. Man findet ferner Magnetit, Chromit, Forsterit, Monticellit, monoklinen Augit, eisenarmen Diopsid, Anorthit, Plagioklas mit bis 13,5% Albitgehalt, Maskelynit (eine isotrope Feldspatmodifikation, die in ihrer Zusammensetzung dem Labrador nahesteht), Quarz, Tridymit, Zirkon, Glas, sowie als Seltenheiten Lawrencit ($\text{Fe Cl}_2 + \text{Ni Cl}_2$) und ein dem Breunerit nahestehendes Karbonat.

c) Theorien über die chemische Zusammensetzung des Erdinnern.

Aus den Berechnungen der Dichte der einzelnen Kugelzonen des Erdkörpers, aus den Gesetzen über das Zusammenvorkommen der Elemente und aus den Beobachtungen an Meteoriten hat man nun möglichst weitgehende Schlüsse über die chemische Zusammensetzung des Erdinnern zu ziehen versucht. Natürlich haben alle diese Schlüsse viel hypothetisches an sich, und es ist nicht zu verwundern, wenn die Ansichten teilweise noch recht weit auseinander gehen. Immerhin können wir uns aber ein ungefähres Bild von den wirklichen Verhältnissen machen.

Am weitesten ins Hypothetische verliert sich Washington¹⁾. Er geht

¹⁾ H. S. Washington: The chemistry of the earth crust. Franklin Inst. Journ. vol. 190 S. 781 (1921).

aus von der zunehmenden Seltenheit der Elemente mit wachsendem Atomgewicht. Er glaubt, daß die Seltenheit der Elemente mit hohem Atomgewicht an der Erdoberfläche nur dadurch verursacht sei, daß sie sich unter der Einwirkung des eigenen Schwerefeldes in der Mitte des Erdballs angesammelt hätten. Er vermutet also, daß man beim Vordringen nach dem Mittelpunkt der Erde einen allmählichen Übergang zunächst in immer eisenreichere Silikate, dann in metallisches Eisen feststellen würde. Weiterhin folgen Legierungen des Eisens mit Schwermetallen von höherem Atomgewicht und zuletzt fast reine Platinmetallmassen. Die größere Häufigkeit des Eisens gegenüber den Edelmetallen in der Erdkruste ist ihm Beweis, daß das metallische Eisen näher an der Erdoberfläche liegt als etwa die Metalle Gold und Platin. Auch könnte es kein tellurisches gediegenes Eisen in Magmen geben, wenn der Eisenkern der äußeren Erdkruste so fern läge. Von den geophysikalisch nachgewiesenen Diskontinuitätsflächen läßt er nur die untere etwa in der Hälfte des Erdradius gelten und ist geneigt, sie ungefähr mit der Grenze zwischen Eisen- und Edelmetallkern gleichzusetzen. Daher trennt er auch die Gesamtheit der Elemente in zwei Gruppen: „petrogene Elemente“ des äußeren Teiles der Erde, zu denen er noch das Eisen rechnet und „metallogene Elemente“ des Erdkerns. Die Grenze, die er zwischen beiden im periodischen System zieht, liegt nicht bei einem bestimmten Atomgewicht, sondern die petrogene Elemente dringen in den linken Reihen jeder Gruppe zu recht großen Atomgewichten hinab, die metallogenen steigen in den rechten Reihen bis zu verhältnismäßig niedrigen Atomgewichten empor. Der Hypothese Washingtons widerspricht die Erfahrung der Meteoritenforschung. Wenn wirklich der Kern der Erde aus Edelmetall bestünde, so müßten wir gelegentlich auch aus Edelmetall oder edelmetallreichem Eisen aufgebaute Meteoriten finden. Auch müßte den Erdkern ein wesentlich höheres spezifisches Gewicht haben als 9,6 oder 11.

Tamann¹⁾ stellt seine Hypothesen unter Berücksichtigung der zwei Diskontinuitätsflächen im Erdinnern auf. Er geht davon aus, daß eine Schmelze von Silikaten mit Gehalt von Arsen und Schwefel sowie einem Überschuß von Metallen sich vor dem Erstarren in 3 streng von einander getrennte Flüssigkeiten entmischt. Oben sondert sich die spezifisch leichte Schlacke, eine Schmelze von vorwiegend Silikaten der Leichtmetalle ab, darunter folgt der „Stein“, eine Mischung von Sulfiden und Arseniden der Schwermetalle, und zu unterst der Regulus oder König, eine Schicht von geschmolzenen gediegenen Metallen. Die Verteilung der einzelnen Elemente in diese drei Schichten läßt sich experimentell leicht nachweisen und ist dem Hüttenmann schon lange bekannt. Tamann nimmt nun an, daß die zwei Diskontinuitäten des Erdinnern den beiden Grenzflächen König / Stein und Stein / Schlacke entsprechen. Das würde voraussetzen, daß die ganze mittlere Schicht des

¹⁾ G. Tamann: Zur Analyse des Erdinnern, Ztschr. f. anorgan. und allg. Chemie 131 S. 96 (1923), 134 S. 269 (1924).

Erdinnern, d. h. 39% der Erdmasse, vorwiegend aus Sulfiden beständen. Dem widerspricht aber wieder die Meteoritenkunde. Das Volumen der mittleren Schicht ist $2\frac{1}{2}$ mal so groß als das des Kernes. Es müßten also die Erdatmosphäre der Wahrscheinlichkeit nach $2\frac{1}{2}$ mal soviel sulfidische als Eisenmeteoriten treffen. Wir sagen ausdrücklich die Erdatmosphäre und nicht etwa die Erdoberfläche treffen, denn wir hatten S. 16 gesehen, daß das Eisensulfid der Meteoriten zum guten Teil während des Durchfliegens der Atmosphäre verbrennt. Hierdurch ließ sich erklären, daß wir wesentlich mehr Eisenmeteorite als Sulfidmeteorite kennen, aber eine zufällige Erhaltung von Sulfidmeteoriten müßte doch öfters beobachtet werden. Auch müßte man die Rückstände der Sulfidmeteoriten, wenn es deren tatsächlich $2\frac{1}{2}$ mal soviel gibt als Eisenmeteoriten, in Form von Eisenoxydstaub wenigstens hie und da gefunden haben.

Auch das Mengenverhältnis der Steinmeteoriten zu den Eisenmeteoriten will mit der Hypothese Tamanns nicht recht übereinstimmen. Obwohl wir auch für die Steinmeteoriten einen nicht unbeträchtlichen Verlust der Menge durch Zerplatzen und durch Zersprätzen der zum Schmelzen gekommenen Massen annehmen dürfen, wäre doch anzunehmen, daß die Steinmeteoriten viel häufiger sein müßten, wenn wirklich Himmelskörper, die unsere Erde in ihrem astrophysikalischen Aufbau einigermaßen gleichen, nur zu 16% aus Eisenkern und zu 45% aus Silikatkruste beständen. Die Annahme freilich, daß die Weltkörper, deren Trümmer uns als Meteoriten zufliegen, ungefähr einen ähnlichen Aufbau besitzen wie die Erde, ist selbst wieder hypothetisch. Da aber die Ähnlichkeit, namentlich der Steinmeteoriten, mit irdischen Gesteinen sehr groß ist, dürfen wir auch sonst weitgehende Ähnlichkeit annehmen.

Das genaueste und in allen Einzelheiten am vollkommensten durchdachte Bild vom Zustand des Erdinnern verdanken wir V. M. Goldschmidt¹⁾. Auch er geht von der Grundanschauung aus, daß die beiden Diskontinuitätsflächen die Erde im wesentlichen in Metallkern, Sulfidzone und Silikathülle trennen, nimmt aber an, daß in der Sulfidzone auch Metalloxyde in größerer Menge vorhanden sind. Goldschmidt sucht zu ergründen, welche der 3 Zonen sich die einzelnen Elemente beim Erstarren einer im wesentlichen aus Kalk-, Magnesia- und Eisensilikat, Eisensulfid und metallischem Eisen bestehenden Schmelze zugesellen. Seine Forschungen basieren auf experimentellen Schmelzversuchen und Erfahrungen der Metallhüttentechnik. Er unterscheidet die Elemente daher in siderophile, chalkophile und lithophile. Als 4. Gruppe kommen die atmophilen, vorwiegend in der Lufthülle angereicherten Elemente hinzu.

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I. Videnskapselsk. Skr. 1922 Nr. 41.

Stark siderophil sind neben Eisen Ni Co P C Mo Pt und die meisten Platinbegleiter.

chalkophil sind S Se Te Cu Zn Cd Pb As Sb Bi Ag Au Hg Pd.

lithophil sind O Si Ti Zr F Cl Br J B Al Li Na K Be Mg Ca Sr Ba V C Mn W U Sn.

atmosphärisch sind H N He Ne.

Die Scheidung ist aber bei weitem keine vollkommene (wir würden ja sonst an der Erdoberfläche überhaupt nur die lithophilen und atmosphärischen Elemente kennen). Ursache hiervon ist vor allem die, daß ein starker Überschuß an Eisen besteht, so daß sich die ganze Sulfidzone sehr wahrscheinlich im wesentlichen aus Schwefeleisen zusammensetzt, dem die anderen Elemente nur beigemischt sind und daß auch in der Silikathülle noch Eisensilikate eine große Rolle spielen.

Weiter ist auch zu bedenken, daß die Trennung z. B. eines Nickelgehaltes in einer Fe-Mg-S-Si O₂-Schmelze mit Eisenüberschuß keineswegs so verläuft, daß alles Ni in den metallisch abgeschiedenen Eisenüberschuß eintritt, sondern daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, der nach experimentellen Versuchen z. B. für eine Schmelze mit 3—4% Ni derart liegt, daß die Eisenschmelze 8% Ni, die Sulfidschmelze 1—4% Ni und die Silikatschmelze 0,05% Ni enthält.

Außerdem wird natürlich bei Bewegungen der Schmelze mechanisch ein Teil der siderophilen Partien in die Sulfidzone oder der chalkophilen Partien in die Silikatzone gerissen.

Die Scheidung der Elemente in die 4 Hauptgruppen ist wahrscheinlich im größten Maßstabe schon bei der ersten Entmischung des flüssigen Erdballes erfolgt. Bei der Erstarrung der einzelnen Zonen kommt es aber zu einer weiteren Aussonderung: siderophile Partien scheiden sich aus der Sulfidzone ab und sinken vermöge ihres größeren spezifischen Gewichts in den Eisenkern hinab. Schwermetalle sondern sich in der Silikatzone teils als sulfidische, teils oxydisch magmatische Ausscheidungen („Erstkristallisationen“) aus, sinken nach der Sulfidzone hinab und verursachen, daß diese teilweise zu einer Sulfid-Oxydzone wird. Zu den Erstkristallisationen gehören auch die basischen Eisensilikate, besonders der Olivin. So kommt es, daß wir nach Annahme Goldschmidts in der Tiefe der Lithosphäre eine an Eisensilikaten reiche Partie erwarten dürfen. Da hier jedoch ungeheure Drucke herrschen, so sind in diese Zone andere Mineralbildungen stabil als in unseren oberflächennahen basischen Eruptivgesteinen. Es herrscht das Bestreben zur Ausbildung von Mineralien mit kleinsten Molekularvolumen. Wir kennen solche Mineralgesellschaften vor allen an den Eklogiten. In ihnen treten an die Stelle von Anorthit + Olivin magnesiumreiche Pyrop-Granaten und an Stelle von Augit + Plagioklas treten Pyroxene vom Typus des Jadeit Chloromelanit, wodurch eine Volumensparnis bis zu 20% erreicht wird.

Goldschmidt gibt daher der Vorstellung Raum, daß die unteren Teile der Lithosphäre aus eklogitartigen Gesteinen mit dem spez. Gewicht 3,5—4 bestehen.

Die meisten Eklogite finden wir allerdings in den kristallinen Schiefern und es ist wahrscheinlich, daß sie hier erst später durch Druckmetamorphose aus Kalk-Magnesia-Eisen-Silikaten (vielleicht z. T. sogar aus sedimentären Gesteinen) entstanden sind, obwohl Eskola¹⁾ annimmt, daß alle Eklogite primär magmatischer Entstehung seien. Wir kennen aber auch eklogitartige Gesteine als Einschlüsse in den Explosionstufen der diamantführenden Schlote (in den Kimberliten). Das Material dieser Gesteinsmassen muß aus sehr großen Tiefen gekommen sein, wie uns schon das Vorkommen von Diamant beweist. Denn der Diamant setzt für seine Bildung einen Druck von 300 000 Atmosphären voraus, der einer Erdtiefe von 100 Kilometern entspricht. Daher nimmt Goldschmidt an, daß von etwa 100 km an also in den unteren 11 Zwölfteln die Silikathülle aus einer „Eklogitschale“ bestehe.

In einer populären Zusammenfassung der bisherigen Forschungen hat W. Anderssen versucht, die chemische Zusammensetzung des Gesamterdkörpers zu errechnen und kommt zu folgenden Zahlen.

Eisen	40%	Calcium	2,1%	Kalium	0,14%	Andere
Sauerstoff	27,5	Aluminium	1,8	Phosphor	0,10	Elemente
Silizium	14,5	Schwefel	0,7	Mangan	0,2	0,70%
Magnesium	9	Natrium	0,4	Kohlenstoff	0,04	
Nickel	3,2	Kobalt	0,23	Titan	0,02	

d) Der Vorgang der geochemischen Verteilung der Elemente.

Bei der Erstkristallisation der Silikatmagmen scheiden sich im wesentlichen oxydische Eisenerze und Olivin aus. Isomorph sind dem dreiwertigen Eisen, Chrom, Vanadium und Titan beigemischt, die dadurch fast ganz aus der Silikatschmelze ausgefällt werden. Mit dem Eisenmagnesiumsilikat des Olivins werden Nickel und Kobalt der Schmelze entzogen.

Es folgt dann die Hauptkristallisation, die Bildung der Feldspate (oder bei Kieselsäuremangel der Feldspatvertreter Leuzit, Nephelin usw.), die Bildung der Pyroxene (oder Amphibole) und, wenn wegen großen Wassergehaltes des Gesamtmagmas etwas Wasser schon in die Mineralien der Hauptkristallisation eingeht, des Biotites (Muskowit gehört meist zur Restkristallisation).

Bei der Hauptkristallisation scheiden sich also vor allen die Elemente Si Al Mg Ca Na K aus. In die Mineralien der Hauptkristallisation gehen eine Anzahl Elemente ein, die mit den ebengenannten im Silikatzustand

¹⁾ Eskola: On the Eclogites of Norway. Vidensk. Selsk. Skrifter, Mat. nat. Kl. 1921 Nr. 8.

völlig isomorph sind. Wenn diese Elemente auch bei der Verwitterung nicht getrennt werden, so bleiben sie für uns „seltene“ Elemente, die immer nur in Spuren zugegen sind, wie Cäsium Rubidium (mit Kalium), Strontium (mit Calcium), Vanadium (mit Titan), Scandium (mit Aluminium). Auch Chrom der Chromdiopside und Titan der Titanaugite vertritt das Aluminium in diesen Mineralien. Eisen und Mangan gehen in die Hauptkristallisation als Vertreter vom Magnesium, und Barium als Vertreter von Calcium ein. Mangan und Barium sind typische Beispiele jener Elemente, die in allen Silikatgesteinen in außerordentlich geringer Menge vorhanden sind und uns vielleicht ebenso „selten“ erscheinen werden wie Cäsium und Scandium, wenn sie nicht bei der Verwitterung von ihrem „Mutterelement“ getrennt und in besonderen Konzentrationsmassen („Lagerstätten“), das eine als Peroxyd („Braunstein“), das andere als „Sulfat“ (Schwerspat) angereichert würden. Auch Nickel wird bei der Verwitterung als Hydrosilikat isoliert und ergibt dadurch die wichtigen und charakteristischen Nickelsilikatlagerstätten. Diejenigen Elemente, die keine oder nur geringe Isomorphie mit den Silikaten der Hauptkristallisation aufweisen, bleiben zunächst noch in geschmolzenem Zustande erhalten. Unter ihnen sind viele leichtflüchtige Elemente und vor allen auch solche, die mit anderen Elementen leichtflüchtige Verbindungen ergeben.

Diese letzteren Elemente sind zum guten Teil jene minimalen Reste von Schwermetallen, die nach der Erstkristallisation in dem Silikatschmelzfluß nach dem Gesetz der Massenwirkung noch vorhanden waren. Soweit sie in die Erstkristallisationen gehen, sinken die Schwermetalle, wie wir sehen, in die Tiefe, der allgemeinen Gliederung des Erdkörpers: Schwermetall innen, Leichtmetall außen, folgend und bleiben uns nur ausnahmsweise erhalten. Die Schwermetallreste aber, die auf Grund der Massenwirkung im Schmelzfluß bleiben, überdauern wegen mangelnder Isomorphie mit den Elementen der Hauptkristallisation auch diese Ausscheidungsstufe. Sie steigen sogar als spezifisch leichte, flüchtige Verbindungen nach oben. So wird, wie Goldschmidt sehr anschaulich sagt, die Schwerkraft in den Restkristallisationen um ihren Erfolg betrogen. Die Mehrzahl unserer Metallagerstätten verdanken der Restkristallisation mit flüchtigen Komponenten ihre Entstehung.

Die Schwermetalle der Erzgänge und metasomatischen Gebilde sind zu meist an Schwefel, Selen oder Tellur gebunden, gewisse Elemente wie Zinn und Wolfram werden auch als Fluoride bis zuletzt erhalten und setzen sich im Augenblick der Ausscheidung in Oxyd um. Andere reißen die im Magma meist reichlich vorhandene Kieselsäure an sich und bilden Silikate, wie Lithium, Thorium, Beryllium. Die Bildung von Fluosilikaten und Borosilikaten ist häufig. In ihnen kommen auch Reste der Hauptkristallisationselemente Na Mg Ca Al als Turmalin, Datholit, Axinit zu den Produkten der Restkristallisation. Cl (mit Br u. J.) entweicht mit Wasserstoff in die At-

mosphäre, wird allerdings alsbald vom Wasser gelöst, entzieht in den post-vulkanischen Verwitterungsbereichen den umgebenden Gesteinen Alkalien

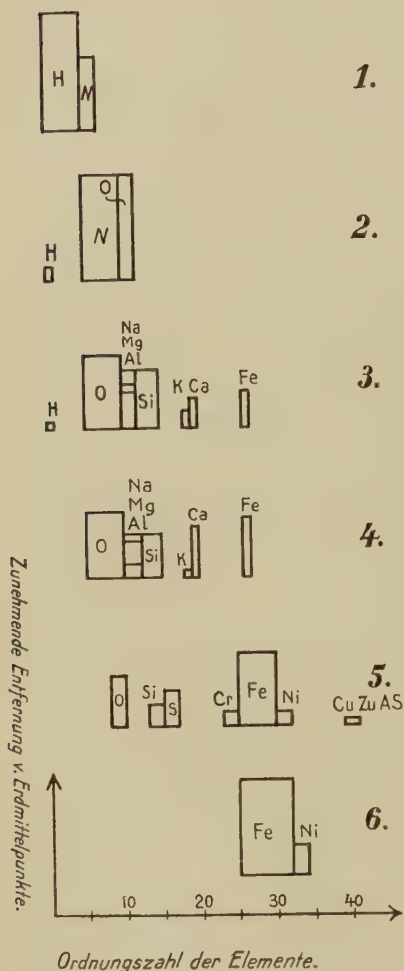


Abb. 4. Graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzung.

1. Atmosphäre in etwa 85 km Höhe
2. Atmosphäre in 1—10 km Höhe
3. Uns zugängliche Teile der Erdrinde
4. Eklogitzone
5. Sulfid-Oxydzone
6. Eisenkern

während sich das Mangan in die an Alkali reichen Eisen-Magnesiasilikate der Restkristallisation begibt.

1.

2.

3.

4.

5.

6.

und wandert als Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Kaliums dem Ozean zu. Der kleine Rest von Kohlenstoff, der im Silikatschmelzfluß vorhanden ist (C ist ein im wesentlichen siderophiles Element), geht wie die Schwermetalle in die Restkristallisationen und tritt als vulkanische Kohlensäureaushauchung in die Atmosphäre über, wesentlich seltener wird der Kohlenstoff als Graphit in den Graphitpegmatiten festgelegt.

Spezielle, petrographische Studien über die Verteilung des Eisens und seiner Begleiter bei der Haupt- und Restkristallisation verdanken wir J. H. L. Vogt¹⁾. Er zeigt, daß die basischen Mineralien (Olivine, Pyroxene, Hornblenden, Glimmer) der Hauptkristallisation magnesiareich, die Feldspate dieser Kristallisationsperiode anorthitreich, also reich an Ca sind. Natürlich ist der gesamte Eisengehalt der an Magnesium reichen basischen Gesteine größer als derjenige der an Magnesium armen Restmagmen; die spärlichen Magnesiasilikate dieser letzteren enthalten aber prozentual viel mehr Eisen als die Olivine und Pyroxene, die sich am Anfang der Hauptkristallisation ausscheiden. Nur die mit Titanomagnetit-Schlieren verbundenen Olivine sind eisenreich. Es ist nun sehr interessant, daß sich das Nickel in den magnesiareichen basischen Mineralien der Hauptkristallisation konzentriert,

¹⁾ J. H. L. Vogt: The physical chemistry of the magmatic differentiation of igneous rocks Videnskapselskapets Skrifter. Mat. nat. Kl. Nr. 15. Kristiania 1924.

In Abb. 4 ist in Anlehnung an eine Arbeit von Rösch¹⁾ jedoch in anderer Darstellungsweise eine graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzung von 6 verschiedenen Teilen des Erdkörpers gegeben. Es geht aus ihr hervor, wie sich mit zunehmender Erdtiefe der Schwerpunkt des chemischen Aufbaues immer mehr nach Elementen höherer Ordnungszahl verschiebt.

3. Der Kreislauf der Elemente*).

Im vorigen Kapitel hatten wir gesehen, wie bei der Erstarrung des Magmas die Elemente mit den verschiedenen Erstarrungsprodukten Wanderungen antreten, durch die die Elemente öfters aus einer Zone in eine andere hinüberwechseln. Nehmen wir hierzu noch die Wanderungen und mineralischen Umsetzungen, die die Elemente an der Grenze des festen Erdkörpers und der Atmosphäre erleiden und die wir unter dem Namen Verwitterung zusammenfassen können, so läßt sich für jedes einzelne Element ein Lebenslauf aufzeigen, der sich oft genug als Kreislauf offenbart. Freilich sind unsere Kenntnisse dieser Vorgänge noch recht lückenhaft, aber wir dürfen es immerhin wagen, sie für die bekanntesten Elemente hier skizzenhaft zu entwerfen:

Wasserstoff: Schon beim Übergang der Erde aus gasförmigem in flüssigen Zustand, spätestens aber bei dem Beginn der Erstarrung hat sich ein großer Teil des Wasserstoffes in den obersten Schichten der Atmosphäre in Höhen von mehr als 70 km über der Oberfläche der Lithosphäre angesammelt. Allerdings befindet sich das Wasserstoffgas hier oben unter so geringem Druck und daher im Zustande so enormer Verdünnung, daß in Gewichtsprozenten ausgedrückt nur ein völlig verschwindender Bruchteil des Erdganzen vorhanden ist. Der weitaus überwiegende Teil des Wasserstoffs ist als Wasser zugegen, zumeist in tropfbar flüssiger Form in den Ozeanen, gegen die man das Süßwasser der Flüsse und Landseen natürlich praktisch gleich Null setzen darf. Zum Teil ist das Wasser auch gasförmig oder als Wolken (dispersflüssig) in den unteren Teilen der Atmosphäre verteilt.

Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß das Wasser auch in beträchtlicher Menge in der Lithosphäre gebunden und in dem noch glutflüssigen Magma enthalten ist. Bei sehr hohen Temperaturen ist es hier wahrscheinlich zum guten Teil noch als H und O dissoziiert. Mit beginnender Abkühlung dürfte er als H_2O , teilweise auch als H und OH in Komplexionen eingehen. Als höchst leichtflüchtiger Bestandteil bleibt er natürlich bei der Erstkristallisation gänzlich von der Aufnahme in das feste Gestein verschont.

¹⁾ Siegf. Rösch: Unsere heutige Kenntnis von der Tiefengliederung der Erde „Die Naturwissenschaften“ 12. Jahrg. S. 868.

*) Für Leser, die in den hauptsächlichsten Gebieten der Petrogenese und Lagerstättenlehre noch keine Kenntnis haben, empfiehlt es sich dieses Kapitel der Geochemie erst nach dem Studium der späteren Teile des Buches zu lesen.

Bei der Hauptkristallisation geht bereits nach dem Gesetz der Massenwirkung, wenn viel H_2O bzw. $\text{H} + \text{OH}$ im Magma enthalten ist, ein kleiner Teil in die Hydrosilikate ein, deren wichtigste eigentümliche Weise gerade zu den älteren Ausscheidungen der Hauptkristallisation, und zu den an Fe und Mg reichen gehören. Hornblende und Biotit sind die typischen wasserstoffhaltigen Magmenmineralien. Daß der Wasserstoff nicht in die späteren, saureren, also der Restkristallisation näher stehenden Produkte der Hauptkristallisation eingeht, beruht darauf, daß diese späteren Ausscheidungen teils reich an Al sind, teils aus Kieselsäure bestehen. Weder die Alkali-Alumosilikate noch die freie Kieselsäure sind aber bei hoher Temperatur einer Hydratation fähig. Man kann die Erscheinung auch so auffassen, daß das OH -ion für Säureionen vikariert, aber bei hoher Säurekonzentration (Gegenwert von sehr viel SiO_2) sich in dieser Stellung nicht zu behaupten vermag.

Der größte Teil des Wassers geht in das Restmagma ein und hier finden wir, da nach dem Gesetz der Massenwirkung trotz hoher Säurekonzentration bei gleichzeitiger, hoher OH -Konzentration Wasserstoff wieder in die erstarrenden Bodenkörper eingehen kann, nun auch hydratische Alkalialumosilikate, deren wichtigster Vertreter der Muskovit ist. Aber auch diese Silikate der Restkristallisation vermögen nur einen kleinen Teil des Wassers aufzunehmen, der weitaus größte Teil wird als zunächst noch überkritischer Wasserdampf bei der Erstarrung vom Magma ausgestoßen und dringt zuletzt entweder als vulkanischer Wasserdampf (von dem allerdings nur ein kleiner Teil „juvenil“ aus dem Magma stammt) oder als Therme ebenfalls mit großen Mengen „resurgenten“ Wassers gemischt an die Oberfläche. Nun beginnt der bekannte meteorologische Kreislauf des Wassers, dessen geochemische Wirkung darin besteht, daß die obersten Teile der Lithosphäre immer von neuem von Wasser durchspült und durchsickert werden („vadoso Zirkulation des Grundwassers“). Hierdurch treten jene mannigfaltigen Reaktionen zwischen tropfbar flüssigem, unter geringem Druck und niederer Temperatur stehendem Wasser und den magmatisch gebildeten Mineralien auf, die gemeinsam mit der Oxydation fast den ganzen Komplex der als Verwitterung bezeichneten chemischen Umsetzungen ausmachen. Es entstehen jetzt unter Hydrolyse und Wasseraufnahme zahllose Hydrosilikate, deren wichtigste Gruppen die Zeolithe, Allophan und Kaolin sind. In größeren Tiefen, in denen nicht die schnelle und durchspülende Bewegung des Wassers zwischen der Quelle und deren Einzugsareal besteht, wo sich das Wasser in der Tiefe des Grundwasserozeans nur langsam unter dem Einfluß ungleichmäßiger Erwärmung bewegt (profunde Zirkulation des Grundwassers)⁵⁾, findet zumeist reine Hydratation ohne hydrolytische Spaltung der Moleküle statt.

⁵⁾ Vgl. hierzu G. Berg: Über die Begriffe vados und juvenil und ihre Bedeutung für die Lagerstättenlehre. Zschr. f. prakt. Geol. 1819 S. 23.

Die wichtigsten Produkte dieser Vorgänge sind der Serpentin und bei Gegenwart von gerichtetem Gebirgsdruck (Streß) der Serizit und Paragonit. Die Hydrosilikatbildung entzieht dem atmosphärischen Kreislauf bedeutende Wassermengen, die dann in den Serpentin und den tonerdereichen Hydrosilikaten, teilweise auch in Oxydhydraten (Bauxit, Eisenerz) chemisch gebunden und scheinbar für immer verloren sind. Die Hydrosilikate werden infolge ihrer geringen Festigkeit durch die mechanischen Wirkungen der Verwitterung (Frost, Insolation, Stoß beim Transport) zu hochdispersen Schlämmen zerteilt und in diesem Zustand weit fortgetragen und an geeigneten Stellen, besonders unter Einwirkung der Elektrolyte des Meerwassers wieder abgesetzt. Diese Tonsedimente enthalten neben den spärlichen fossilen Resten tierischer und pflanzlicher Lebewesen enorme Mengen von „fossilem Wasser“ als Hydratwasser gebunden, auch nachdem bei der Diagenese unter dem Druck der auflastenden Sedimentschichten das disperse Aufschlammungswasser restlos entfernt ist. Geraten aber dann die hydrosilikatreichen Sedimente durch Einfaltung oder durch immer neue aufgehäuften Sedimentmassen unter hohem Druck und in große geothermische Tiefenstufe, vielleicht auch durch benachbartes Aufsteigen flüssiger Magmen in Bereiche anormal hoher Temperatur, so werden sie instabil. Die Hydrosilikate und Oxydhydrate verlieren ihren Wassergehalt und das fossile Hydratwasser wird wieder resurgent.

Der Kohlenstoff. Der Kohlenstoff ist ein ausgesprochen siderophiles Element. Der mittlere Kohlenstoffgehalt des Meteoreisens (0,11%) übertrifft den mittleren Kohlenstoffgehalt der an der Erdoberfläche uns zugänglichen Eruptivgesteine (0,03%) fast um das Vierfache. In den Sedimenten sammelt er sich in der Form von Kohlenflözen und Lagern von kohlen-saurem Kalk sehr beträchtlich an. (0,8% Kohlenstoff in den Schiefern, 5,04% Kohlensäure als Kalkbindemittel in den Sandsteinen, 41,54% Kohlensäure in den Kalksteinen).

Bei der Erstarrung der Magmen als Eruptivgestein geht Kohlenstoff weder in die Erstkristallisation, weil diese sulfidisch-oxydisch ist, noch in die Hauptkristallisation, weil diese rein silikatisch ist, ein, der Kohlenstoff bleibt also allein im Restmagma¹). Auch hier wird in die pneumotektischen und pneumatolytischen Produkte nur ein verschwindender Bruchteil aufgenommen, wenn diese Produkte unter hohem Druck entstehen; es bilden sich dann die seltenen Graphitpegmatite und Carbonatpegmatite. Die geochemische Rolle des Diamants als eines Kohlenstoffgehalt aus sehr großer Tiefe auf steigender ultrabasischer Magmen ist natürlich gleich Null. Ob bei der Bildung der Graphitpegmatite Metallkarbide eine wesentliche Rolle spielen, ist noch sehr fraglich. Sicher ist der größte Teil der Graphite nicht

¹) Nur in sehr großer Tiefe, also bei sehr hohem Druck geht eine Spur von Kohlenstoff in ultrabasische Magmen und wird aus ihnen als Diamant ausgeschieden.

aus Karbiden gebildet¹⁾. Der weitaus größte Teil des Elementes, bei vulkanischen Verhältnissen, (d. h. unter geringem Druck) sogar das Ganze, tritt also als vulkanische Kohlensäureexhalation oder kohlensäurehaltige Mineralquelle an der Erdoberfläche in die Atmosphäre.

Nun beginnt der bekannte und schon oft beschriebene „Kreislauf des Kohlenstoffes“: Die Kohlensäure der Atmosphäre wird teils vom Pflanzenwuchs zur Bildung von Kohlenstoffverbindungen, (zum weitaus überwiegenden Teil Zellulose) verbraucht, teils vom Regenwasser absorbiert, bildet in der Verwitterungszone Karbonate und diese werden dem Ozean zugeführt. Hier dienen diese Karbonate den Meeresorganismen zum Aufbau ihrer Gehäuse, wobei die Mikroorganismen eine viel größere Rolle spielen als die großen, aber selteneren Schalen der größeren Tiere. Im Süßwasser wirken die Characeen, die zwar niedere, aber doch nicht eigentlich Mikroorganismen sind, durch physiologische Kalkabscheidung. Ob eine direkte Ausscheidung von Karbonaten aus kohlensäurehaltigem Wasser ohne jede Vermittlung organischer Lebewelt in nennenswertem Maßstabe stattfindet, ist noch Gegenstand lebhafter Kontroverse, für gewisse Dolomitbildungen in eintrocknenden Meeresbecken aber sehr wahrscheinlich.

Ein Teil der Kohlensäure des Meerwassers wird bei Abnehmen des CO_2 Partialdruckes wieder in die Atmosphäre ausgehaucht, ebenso wie umgekehrt die Fläche des Ozeans beträchtliche Mengen CO_2 absorbieren kann, sobald die Kohlensäurekonzentration bzw. der Partialdruck dieses Gases in der Luft ein gewisses Maß überschreitet. Ein großer Teil des in Pflanzen fixierten Kohlenstoffes wird bei der Verwesung wieder der Atmosphäre zurückgegeben, ein anderer nimmt zur Rückkehr in die Lufthülle den Weg über das Tierreich: die Pflanze dient dem Tier zur Nahrung, dient als Heizmaterial für den tierischen Lebensprozeß, der ja eine Verbrennung ist, und wird als Kohlensäure wieder in die Atmosphäre ausgeatmet.

Derjenige Kohlenstoff, der in Kohlenflözen, Erdöllagerstätten und Kalksteinlagern festgelegt wird, wird fossil. Die Resurgenz dieses fossilen Kohlenstoffes erfolgt auf natürlichem Wege oder auf künstlichem Wege durch die technische Tätigkeit des Menschen. Als letzterer Fall ist die Verbrennung von Kohle und Erdöl in der Industrie und die Kalk- und Zementbrennerei anzusehen. Die Kalkbrennerei verursacht dabei nur eine ganz vorübergehende Resurgenz, weil ja der aus dem gebrannten Kalk hergestellte Mörtel beim Abbinden wieder Kohlensäure aufnimmt. Die Zementfabrikation

¹⁾ Weinschenk: Die Graphitlagerstätten des bayrisch-böhmischen Grenzgebirgs. Abh. d. bayr. Akad. d. Wiss. II Kl. 1897 S. 511.

E. Kaiser: Zur Entstehung der Passauer Graphitlagerstätte. Geol. Rundschau Bd. 13 S. 321.

Peinert: Zur Frage der Entstehung der Passauer und verwandter Graphitlagerstätten. Ztschr. f. prakt. Geol. 1925 S. 12.

beruht aber auf der Herstellung von unter Wasseraufnahme erstarrenden Kalksilikaten, erzeugt also eine dauernde Resurgenz der Kohlensäure.

Natürliche Resurgenz erfolgt dann, wenn Kalksteinschichten bei gebirgsbildenden Vorgängen in die Bereiche hohen Druckes oder hoher Temperatur gelangen. Bei inniger Mengung des Kalkes mit Kieselsäure oder bei Zufuhr von Si O_2 durch magmatische Exhalationen entstehen dann die für kontaktmetamorphe und regionalmetamorphe Gebiete bezeichnenden Kalksilikatgesteine. Die Kohlensäure wird frei und geht unter Mischung mit juveniler Kohlensäure in die aufsteigenden magmatischen Wasser oder allein in die Wasser der profunden Zirkulation über. Mit diesem „Thermalwasser“ tritt die Kohlensäure dann wieder an die Oberfläche und geht alsbald aus dem Wasser wieder in die Atmosphäre über, soweit sie nicht als aragonitischer Quellsinter sofort wieder fossil wird.

Der Kohlenstoff der Kohlenflöze und bituminösen Schiefer wird durch die Metamorphose nur zum Teil wieder resurgent. Es scheiden sich nach Maßgabe des in der Kohle anwesenden Wasserstoffs Kohlenwasserstoffe aus. Der Rest der Kohle wird daher immer kohlenstoffreicher, so daß, allerdings nur wenn gebirgsbildender Druck hinzukommt, über Anthrazit allmählich Graphit, oder bei jäher, vulkanischer Metamorphose natürlicher Koks entsteht. Nur wenn die Kohlenflöze, noch ehe sie völlig graphitisiert sind, durch Erosion bloßgelegt werden, geht der ganze Kohlenstoff durch Verwitterung (langsame Verbrennung) wieder in Kohlensäure über.

Sauerstoff. Aus Sauerstoff bestehen fast 47% der uns zugänglichen Teile der Erdkruste. Die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffes ist im Verhältnis dazu ganz gering. Daß dieses Element in den oberen Teilen der Erdkruste angehäuft wird, ist ohne weiteres verständlich. Die Leichtmetalle und fast alle Nichtmetalle haben eine so starke Affinität zum Sauerstoff, daß sie in anderem als oxydischem Zustand nirgends bestehen können. So sammelten sich schon bei der ersten gravitativen Sonderung des Materials unserer Erdkugel die Oxyde der leichten Metalle, besonders K Na Ca Mg Al sowie der Nichtmetalle, besonders des Si in den peripheren Teilen der Erde an und erstarrten dort als Silikatkruste. In der Oxyd-Sulfidzone kann der Sauerstoff nur noch spärlich vorhanden sein. Die Annahme eines Aufbaues dieser Zone aus Sulfiden und Oxyden der Schwermetalle in Form eines Gemenges setzt voraus, daß unter den dort herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff geringer ist als zu den Schwermetallen (insbesondere zum Eisen), weil sonst nicht Gemenge von Sulfid und Oxyd, sondern von Sulfat und ged. Metall entstehen würden. Soweit noch Spuren von Si vorhanden sind, bildet sich natürlich in erster Linie Si O_2 . Da nun viele Meteoreisen bis über 1% (vgl. S.15) Silizium enthalten, so darf man annehmen, daß sich das Vorkommen von Silizium bis in größere Tiefen des Erdkernes erstreckt als dasjenige von

Sauerstoff. Hieraus geht aber dann hervor, daß die Oxyd-Sulfidschale ihren Namen insofern nicht verdient, als das wichtigste Oxyd daselbst SiO_2 ist, neben Sulfiden also nicht nur Oxyde, sondern hocheisenhaltige Orthosilikate vorkommen müssen, daneben wahrscheinlich noch Chromate vom Typus der Spinelle u. a. m.

Ob ein Silikatmagma der obersten Erdrinde bei seiner Erstarrung freien Sauerstoff abgeben kann, wissen wir nicht, es ist aber höchst unwahrscheinlich, da in den meisten Mineralparagenesen, die auf diese Weise entstanden sind, Sulfide und Arsenide in geringer Menge vorkommen, die natürlich neben freiem Sauerstoff nicht bestehen könnten. Vulkanische Aushauchungen enthalten bisweilen freien Sauerstoff, aber daneben stets auch freien Stickstoff, so daß immer der sehr begründete Verdacht besteht, daß der Sauerstoffgehalt, etwa einer Fumarole, von atmosphärischer Luft herrührt, die auf irgend welche Weise Zutritt zu den obersten Teilen des Aufstiegskanales der vulkanischen Gase gefunden hat (vgl. die letzten Teile des III. Abschnittes). Der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre ergänzt sich also nicht wie etwa der Kohlensäuregehalt aus dem Magma, sondern er ist a priori, d. h. seit der Zeit vor der Erstarrung des Erdballes in den äußeren Zonen, aus denen sich später die Atmosphäre bildete, enthalten gewesen.

Diese Annahme würde aber wieder die Folgerung nach sich ziehen, daß der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre im Lauf geologisch langer Zeiträume abnimmt und im Laufe astrophysikalischer Zeiträume vielleicht ganz verbraucht wird. Jede Magmenexhalation bringt Sulfide zum Absatz, die früher oder später durch Denudation mit der Atmosphäre in Berührung treten und dann unter Sauerstoffaufnahme in Oxyde und Schwefelsäure bzw. Sulfat übergehen. Jedes Meteoreisen, das zur Erde gelangt, zerfällt allmählich zu Eisenoxyd. Juveniler Graphit geht irgend wann einmal in Graphitsäure und weiter in Kohlensäure über. (Der größte Teil des juvenil an die Oberfläche gelangenden Kohlenstoffs wird allerdings schon primär in der Form von Kohlensäure gefördert). Auch andere Verwitterungsprozesse verbrauchen Sauerstoff, z. B. der Übergang von juvenilem Mangansilikat in Manganoxyd oder von Ferrosilikat in Eisenhydroxyd.

Bei diesen verwickelten Oxydationsprozessen kommen als Zwischenstufen gelegentliche Desoxydationen minder leicht oxydierbarer Stoffe vor. In diesem Kreislauf der Oxydations- und Desoxydationsprozesse tritt nun als eine besondere Komplikation das organische Leben ein, dessen Rolle in dem chemischen Haushalt der Erde Vernadsky¹⁾ offenbar viel zu hoch einschätzt. Die ursprünglichste Manifestation muß synthetisch und vom Standpunkt der Kohlensäure desoxydierend gewesen sein, sei es, daß die Synthese von kohlenstoffhaltiger organischer Substanz, die letzten Endes doch immer eine Reduktion von CO_2 darstellt, photochemisch im Wasser einge-

¹⁾ W. Vernadsky: La Geochimie, Paris (Felix Alcan) 1924.

leitet wurde, sei es daß, z. B. etwa bei den Eisenbakterien, ein Teil der durch Oxydation von $2 \text{Fe CO}_3 + \text{O}$ zu $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 2 \text{CO}_2$ frei werdenden Energie zu Reduktionszwecken verwendet wurde. Die Wieder-Oxydation der Kohlenstoffverbindungen erfolgt teils in den Pflanzen selbst durch deren Lebensprozeß, den wir hier dem Assimilationsprozeß der grünenden Pflanze entgegenstellen, teils durch den parasitären Lebensprozeß von saprophagen Organismen, die ihrerseits wieder in nicht assimilierende Pflanzen (z. B. Pilze) und in pflanzenfressende Tiere geteilt werden können. Tiere, die auf tierische Nahrung angewiesen sind, stellen parasitäre Lebensprozesse in höherer Potenz dar.

Der Assimilationsprozeß grünender Pflanzen schafft freien Sauerstoff und man könnte annehmen, daß der ganze Gehalt der Atmosphäre an freiem Sauerstoff aus einem Überschuß der Assimilation über die Oxydation her stammt. Daß es einen solchen Überschuß gibt, beweist uns die Ansammlung von organogenen brennbaren, d. h. noch nicht wieder oxydierten Substanzen. Sie ist pflanzlicher Natur in den Kohlen und organogenen Graphiten, teils pflanzlicher, teils tierischer Natur in den Kohlenwasserstoffen. Wenn der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre auf diese Weise gebildet wäre, müßte eine stöchiometrische Äquivalenz zwischen ihm und allen auf und in der Erde vorhandenen oxydationsfähigen organischen Stoffen bestehen. Offensichtlich besteht sie aber nicht. Die lebenden oder in Verwesung begriffenen Organismen, samt allen fossilen Kohlen und Kohlenwasserstoffen dürften zusammen für ihre vollkommene Verbrennung zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N} + \text{SO}_2$ nur eines Bruchteiles der atmosphärischen Sauerstoffmenge bedürfen.

Erwähnt sei noch, daß organogene Entstehung von Gebilden aus Ca CO_3 , $\text{Ca}_3 \text{PO}_4$ oder Si O_2 kein „Lebensprozeß“ im Sinne des Sauerstoffkreislaufs ist, da ja die benötigten Stoffe schon fertig in der Natur vorliegen und nur umgeformt zu werden brauchen.

Die Halogenelemente sind Elemente der Restkristallisation *κατέξοχην*. In die Hauptkristallisation gehen sie nur in den seltensten Fällen, und auch dann immer in die jüngsten Mineralien ein. (Nosean Hauyn etc.). Die Pegmatite und vor allem die pneumatolytischen Mineralparagenesen sind die überwiegende Heimat der Chlor- und Fluormineralien. Die Chlorid- und Chlorwasserstoff-Exhalationen der Vulkane sind überall zu beobachten. Fluor ist wesentlich weniger beweglich als Chlor, vor allem wegen der großen Affinität des Fluors zum Calcium, die alsbald alles Fluor in Form von Flußspat festlegt und wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung dieser beiden Elemente. Deshalb bleibt das Element Fluor bei der Wanderung der Verwitterungslösungen nach dem Ozean meist irgendwo hängen. Chlor hingegen verbindet sich mit Natrium zu dem leichtlöslichen Steinsalz und geht fast restlos ins Meer, aus dem es nur in einzelnen abgeschnürten Becken in Trockengebieten als Steinsalzlager wieder gelegentlich ausgeschieden wer-

den kann. Die größte Zahl solcher Steinsalzlager verfallen aber nach geologisch kurzer Zeit der Wiederauflösung, eine Regionalmetamorphose, auch nur in der obersten Tiefenstufe kann kein Steinsalzlager überdauern. Chlor, welches einmal dem Oberflächenzyklus verfallen ist, kann also nicht wieder in Silikatgesteinsbildungen eingehen. Völlig gemeinsam mit dem Chlor gehen Brom und Jod ihres Weges. Das Mengenverhältnis $\text{Br} + \text{J} : \text{Cl}$ ist so klein, daß man in den primären chlorhaltigen Mineralien keines der beiden Elemente nachweisen kann. Erst nach der Konzentration des Chlors im Verwitterungsgange zur ozeanischen Kochsalzlösung tritt Brom in nachweisbarer Menge in die Erscheinung. Jod ist auch dann noch nicht feststellbar. Nur die selektive Aufnahme des Jod in den meerbewohnenden Algen ermöglicht es uns, dieses Element aus dem Meerwasser zu gewinnen.

Auch in unseren Kalisalzlagern ist Jod nur in minimaler Menge vorhanden. Nach den Forschungen Erdmanns¹⁾ ist der Carnallit jodfrei. Sylvin hat einen ganz geringen Jodgehalt. Verhältnismäßig am jodreichsten sind unter den Kalisalzlagern diejenigen von Kalusz in Polen.

Früher gewann man das Jod nur aus der Asche rezenter Algen. Jod war also kein geologischer, sondern ein biologisch gewonnener Rohstoff. Zur Zeit liegt das Jodmonopol in den Händen der chilenischen Salpeterwerke,²⁾ wird also aus subfossilen Salzen gewonnen, deren Entstehung mit organogenen Prozessen zumindest in engem Zusammenhang steht. Seit einiger Zeit macht man aber auch den Jodgehalt fossiler organismenreicher Meeresbildungen nutzbar. Man wurde auf den hohen Jodgehalt aufmerksam, der bezeichnender Weise in den Salzwässern enthalten ist, die bei Erdölbohrungen oft in großer Menge, sehr unfreiwillig, mitgefördert werden müssen. In Niederländisch Indien wird nach Mrazec³⁾ Lagerstättenwasser ausgebeutet, das im cbm 100 bis 135 g Jod enthält. Eine außerordentlich wertvolle ins Einzelste gehende Monographie über die Verbreitung des Jods mit besonderer Berücksichtigung des physiologisch-medizinischen Gesichtspunktes hat neuerdings v. Fellenberg⁴⁾ geliefert.

Aluminium ist ein typisches Element der Hauptkristallisation saurer Magmen. Es tritt auch in die allerersten Stadien der Restkristallisation ein (Albit- und Orthoklaspegmatite, Glimmerpegmatite, Korundpegmatite). In diesen pneumatolytischen Lagerstätten ist auch die Urheimat des dem

¹⁾ E. Erdmann: Über das Vorkommen von Jod in Salzmineralien. „Kali“ 1910 S. 117–122.

²⁾ J. B. Faust: La Produccion del Yodo en Chile. Boletin Minero 1926 S. 1114. Bespr. Zschr. f. prakt. Geol. 1927, Heft 5.

³⁾ L. Mrazec: Vorlesungen über die Lagerstätten des Erdöls. Übersetzt von K. Krejci Petroleum 1926 Heft 24.

⁴⁾ Th. v. Fellenberg: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods, Ergebnisse der Physiologie. Band 25 (1926) München, Verl. J. F. Bergmann.

Aluminium im periodischen System nahestehenden Elementes Bor. Nur selten ist es in späteren Mineralbildungsphasen zugegen (Amblygonitgänge, Kryolith). Bei der Verwitterung werden die Alumosilikate hydrolytisch gespalten. Nach Schwarz¹⁾ bildet sich aus den Ionen, die diese Spaltung erzeugte, synthetisch je nachdem Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Hydrargillit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) bzw. Bauxit. Die kaolinisch tonige Verwitterung erfolgt im sauren, die hydrargyllitisch lateritische im basischen Medium. Die Allophnabildung dürfte der Kaolinbildung nahe verwandt sein und sich von dieser wesentlich durch geringe Unterschiede der Konzentrationsverhältnisse unterscheiden. In jedem Falle bleibt es dabei, daß Aluminium bei der Verwitterung nicht oder nur ganz vorübergehend in Lösung geht. Daher sind die aus der Metamorphose von mechanischen Sedimenten entstandenen Para-Gesteine (Paragneise usw.) durch ihren hohen Aluminiumgehalt oft schon aus der Analyse kenntlich. Es ist sogar die Theorie aufgestellt worden, daß die Smirgellagerstätten metamorphe Umwandlungen von bauxitischen Sedimenten seien. Viel wahrscheinlicher sind es aber pneumatolytische Metasomatosen und gehören also in die Verwandtschaft der Korundpegmatite. In der Hydrosphäre ist Aluminium so gut wie gar nicht zugegen. Auch in die tieferen Teile der Erdkruste geht es z. B. bei der Gravitations-Differentiation nur in sehr geringem Maße ein. Die basischen Gesteine enthalten, soweit sie noch Feldspat führen, etwas Aluminium im Feldspatmolekül, die ultrabasischen, orthosilikatreichen Gesteine enthalten in ihren Hauptgemengteilen kein Aluminium, doch findet man in ihnen ziemlich viel akzessorischen Spinell. Spinell und Granat kommen auch in den Eklogitgesteinen noch vor, werden aber mit zunehmender Tiefe wohl mehr und mehr an dem mit dem Aluminat isomorphen Fertrat und Chromat reicher.

Silizium hat das Optimum seiner Existenz natürlich in den oberen Teilen der Geosphäre, doch fehlt es auch nicht in den anderen Teilen der Erde, selbst im Eisenkern. (Gänzlich fehlt es dagegen natürlich in der Atmosphäre.) Die Abnahme des Kieselsäuregehaltes nach der Tiefe ist offenbar sehr gleichmäßig. Die Zunahme des Kieselsäuregehaltes in den Restlösungen der magmatischen Erstarrung ist ebenfalls evident: Pegmatite, Feldspat führende Quarzgänge, reine Quarzgänge und vulkanische Kieselsinter. In der hydrothermalen Phase differenzieren sich allerdings die Restlösungen in kieselige, karbonatische und fluobarytische, so daß nur ein Teil der hydrothermalen Gänge rein quarzig ist. Da sich die Kieselsäure aus den hydrothermalen Lösungen bei noch recht hoher Temperatur schon fast restlos ausscheidet, so gehen in die oberirdischen Wasserläufe und aus diesen in den Ozean, also in die Hydrosphäre nur sehr geringe Kieselsäuremengen unmittelbar aus dem

¹⁾ R. Schwarz: Über das Problem der Kaolin-Bildung. Tonindustrie-Zeitung 1924 S. 1240 (Ref. Zschr. f. prakt. Geol. 1926 S. 31).

magmatogenen Zustand über. Recht bedeutend ist aber die durch Verwitterung verursachte Kieselsäurezufuhr zur Hydrosphäre. Der primäre Quarzgehalt der festen Erdkruste ist gering. In den Eruptivgesteinen beträgt er im Mittel 12% (Clarke und Washington l. c.). Die Quarzgänge machen der Menge nach nur einen ganz untergeordneten Anteil der Geosphäre aus, auch die Sedimente, von denen vor allem die Sandsteine große Mengen von freiem Quarz enthalten, sind eine im Verhältnis zum ganzen Sial und Sima verschwindend dünne Decke. Von den Eruptivgesteinen enthalten nur die allerdings sehr verbreiteten Granite und Quarzdiorite freien Quarz.

Im Gegensatz zum freien Quarz ist dagegen die Beteiligung der in Silikaten gebundenen Kieselsäure am Aufbau der Eruptivgesteine mit 82% überragend. Bei der Verwitterung werden die Silikate hydrolysiert, meist nach vorheriger Umwandlung in Hydrosilikate (Serpentin, Chlorit, Zeolithe Serizit usw.). Ein Teil der Kieselsäure bleibt im „Ton“, d. h. an Aluminium im Kaolinsmolekül gebunden, ein anderer Teil wird alsbald als wasserfreie oder seltener wasserhaltige Kieselsäure ausgefällt. Die wasserfrei ausgefällte unterliegt nur noch mechanischem Transport, die als wasserhaltige Kieselsäure ausgeschiedene Menge kann z. T. wieder peptisiert werden und geht in kolloide Lösung. Ein guter Teil der Kieselsäure, die ursprünglich als Alkalisilikat in Lösung ging, bleibt aber in Lösung, auch wenn sie durch CO_3^- , SO_4^- - oder Cl-Ionen freigemacht ist. Sie ist dann allerdings zumeist nicht mehr molekulardispers gelöst, sondern befindet sich im Solzustand, als Kieselsäurehydrat. Auch gewisse wasserhaltige Eisensilikate scheinen lange Zeit im Solzustand zu bleiben. Alle diese Sole werden dem Ozean zugeführt. Nach Hummel¹⁾ vermag auch in der Tiefe des Ozeans eine Zersetzung der Silikate mit Entstehung kolloidaler Lösungen von Kieselsäurehydrat und Eisenhydrosilikat vor sich zu gehen, die von ihm als Halmyrolyse bezeichnet wird. Ein guter Teil der im Solzustand gelösten siliziumhaltigen Verbindungen wird beim Zusammentreffen des Süßwassers mit dem elektrolytreichen Meereswasser ausgeflockt (Gaizegesteine? Silikateisenoolithe und Verwandte). Ein kleiner Rest scheint aber lange in Lösung zu bleiben und wird erst weit draußen auf dem hohen Ozean, soweit es sich um freie Kieselsäure handelt, unmittelbar durch tierisches Leben verfestigt (Kieselskelette der Infusorien und Radiolarien). Das Eisenhydrosilikat wird als Glaukonit klümpchen in einer durch Massensterben der Tierwelt reduzierend wirkenden Umwelt, also ebenfalls, wenn auch nur mittelbar, durch organische Prozesse ausgeschieden. Bei der Diagenese geht der größte Teil der etwa in den Sedimenten als Kieselsäurehydrat vorhandenen Kieselsäure in wasserfreien Quarz oder Chaledon über. Damit ist er aber für den weiteren Verwitterungsprozeß endgültig verloren, da einmal anhydridisch gewordene Kieselsäure

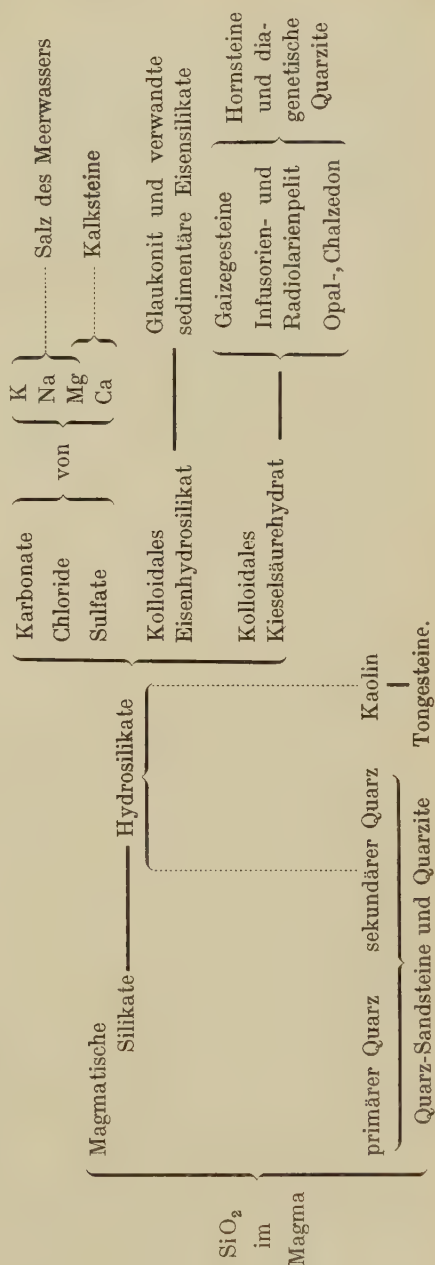
¹⁾ K. Hummel: Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse. Geol. Rdsch. Bd. 13 Heft 1 und 2.

soviel wir wissen, für die Agenzien der Verwitterung unangreifbar bleibt. So läuft der chemische Prozeß an der Oberfläche auf eine Anreicherung von freiem Kieselsäureanhydrid hinaus, wie man auch bei dem Vergleich des Quarzgehalts von Eruptivgesteinen und Sedimenten S. 5 sofort erkennt. Nur durch Aufschmelzung und Metamorphose in den untersten Tiefenstufen oder im unmittelbar perimagmatischen Kontaktbereich kann eine Rückbildung von Silikaten aus wasserfreier Kieselsäure stattfinden, wodurch dann das Silizium dem Kreislauf der Verwitterung wieder zurückgegeben wird.

Die Vorgänge der Silikatverwitterung kann man in nebenstehendem Stammbaum übersichtlich, wenn auch natürlich nur in großen Zügen zusammenfassen.

Phosphor. Die Hauptmasse des Phosphors im Erdball befindet sich wahrscheinlich im Eisenkern, da das Meteoreisen im Durchschnitt 0,22 % Phosphor enthält, während in den oberen Teilen der Erdkruste nur 0,12 % dieses Elementes enthalten sind. Die Sulfidschale und die Eklogitschale bzw. die extrem basischen Partien des Sima sind phosphorarm. Ein großer Teil des Phosphors, der im Magma gelöst ist, scheidet sich am Ende der Erstkristallisation als zumeist mikroskopische Apatitkriställchen aus. Dieser

Apatit ist ein bezeichnender akzessorischer Gemengteil. Es konnte gezeigt werden¹⁾, daß der Phosphorgehalt der Eruptivgesteine mit abnehmendem



¹⁾ G. Berg: Die Rolle des Phosphors im Mineralreich, Archiv f. Lag.-Forschung Heft 28.

Kieselsäuregehalt im allgemeinen zunimmt, daß aber jenseits des Gabbros die kieselsäureärmsten Gesteine wieder außerordentlich arm an Phosphor sind. Die Trennung des Phosphors aus den Silikatmagmen bei der Erstkristallisation ist also sehr unvollkommen. Sie setzt offenbar ziemlich spät ein und die mikroskopische Kleinheit der Apatitnadelchen widersteht den Gravitationsdifferentiation, so daß auch die sauren Granite noch beträchtliche Mengen von Apatitkriställchen enthalten. Während der eigentlichen Hauptkristallisation, der Ausscheidung von Biotit, Hornblende, Augit, Feldspat und Quarz ruht die Phosphorausscheidung vollkommen. Daher kommt es, daß in den magmatischen Restlösungen der Phosphorsäuregehalt wieder merklich angereichert ist, und daß es nach der Hauptkristallisation unter Umständen zur Bildung von ausgesprochenen Phosphatpegmatiten mit Apatit, Triplit und anderen Phosphaten oder seltener zur Bildung pneumatolytischer Phosphatlagerstätten (Amblygonitgängen, Apatitlagerstätten Kanadas) kommt. Die Stellung der sehr phosphorreichen Apatiteisenerzlager vom Typus Kirunanava ist noch nicht geklärt. Ihre letzte Phase ist die der Erstarrung eines sehr gasreichen Magmas, ob dieses aber als Restmagma anzusehen ist oder als ein vor der Endkristallisation in magmatisch flüssigem Zustand abgesondertes Teilmagma, ist noch fraglich. Das letztere ist wahrscheinlicher.

Bei der Verwitterung gehen die natürlichen Phosphate ganz allmählich unter dem Einfluß, den große Mengen schwacher Säuren auf sie ausüben, in lösliche Superphosphate über und werden in dieser Form in die Pflanzen aufgenommen. Die phosphorhaltigen Stoffe des Pflanzenkörpers sind ein sehr wichtiger Nahrungsstoff für das Tierreich. Der Tierkörper konzentriert den Phosphor, nachdem er die Nervensubstanz oder verschiedene andere lebenswichtigste Organe passiert hat, meist in gewissen Hartteilen (Schalen der Mollusken, Knochen, Hörner und Haare der höheren Tiere) oder scheidet ihn ziemlich konzentriert im Harn und Kot aus. In die Sedimente gelangt der größte Teil des Phosphors in der Form von abgelegten Hartteilen oder von Koprolithen. Bei der Diagenese konzentriert er sich in besonderen Phosphoritkonkretionen, und durch Wiederaufarbeitung von Sedimenten entsteht ein großer Teil der Phosphoritlager, in denen tierische Hartteile und Phosphoritkonkretionen durch mechanische Aufbereitung in „Lesedecken“ angereichert sind. Phosphorkonzentrationen des Verwitterungszyklus, die ohne Zwischentreten organischer Substanz entstanden sind, sind z. B. die Phosphoritlager an der Grenze von Massenkalk und Diabastuff (entstanden durch Ausfällung des Phosphorgehaltes in den Verwitterungslösungen durch den Kalk) und die phosphorreichen Raseneisenerze.

Vanadium hat in der Tiefe der Erdkruste seinen besonderen Werdegang. Es hält sich mehr an das Titan als an den Phosphor, d. h. es geht schon zu Anfang der Erstkristallisation in den festen Zustand über. Auch in die vor der

Erstarrung liquid magmatisch entmischten Erzmagmen geht es nach Analogie des Phosphors ein, aber auch hier hält es sich mehr an die Titaneisen-, als an die Magneteisendifferentiationen. Dann verschwindet es vollständig aus dem Gesichtskreis unserer Forschungsmöglichkeit, wahrscheinlich, weil es in minimalen Mengen den Phosphorverbindungen isomorph beigemengt ist. Z. B. findet man es in Spuren in den sehr phosphorreichen Raseneisenerzen wieder. Es geht wohl auch mit dem Phosphor in die organischen Verbindungen ein. In seltenen Fällen wird es von bestimmten Tierklassen konzentriert, z. B. enthält das Blut der Seegurken bis 18,5% Vanadiumpentoxyd. Aber meist wird erst, wenn beim Zerfall der Organismen der Phosphor entweicht, das beständige Vanadium zurückbleiben und dann nachweisbar werden. Daher finden wir es erst wieder in den Produkten weitgehender Zerstörung organischer Massen, in der Kohle und im Bitumen. Asphalt, also der Rückstand unvollkommener Oxydation von bituminösen Stoffen ist der Begleiter der intensivsten Vanadinkonzentration, die wir auf Erden kennen, des Vanadiumsulfidganges von Minas ragra. Auch das neue Vanadinvorkommen von Sincos in Peru (Sincotit $V_2 O_4 Ca O P_2 O_5 \cdot 5 aq$) findet sich in tiefschwarzen marinen Kalken und Tonschiefern als Konkretion und Sekretion.¹⁾ Anorganische Vanadinkonzentration ist abgesehen von den vanadinreichen Titaneisenerzen selten. Die einzige größere Konzentration, die bisher bekannt geworden ist, befindet sich in der im wesentlichen als Kupfererzlagerstätte gebauten Otavimine. Es ist sehr bezeichnend, daß die südwestafrikanischen Kupfererzlagerstätten alle mehr oder weniger reich an Titanmineralien sind und teilweise als eigentliche Titankupfererzgänge angesprochen werden müssen, und daß sie den Gabbropegmatiten nahestehen. Die Gabbros sind bekanntlich die Heimat der vanadinreichen Titaneisenerzlagerstätten. Die vanadinreichen Titanpegmatite verhalten sich also zu den magmatisch differenzierten Titaneisenerzlagern etwa so wie die Magnetitpegmatite zu den magmatischen Magnetitdifferentiationen, und das Vanadin der Kupfererzgänge zu den Gabbropegmatiten ähnlich wie der Apatit mancher Zinnerzgänge zu den Phosphatpegmatiten. Vanadinkonzentrationen sind auch die allerdings technisch im wesentlichen als Uranlagerstätten ausgebeuteten Carnotitlagerstätten von Colorado. Das Erz bildet hier Konzentrationen aus überlagernden Sedimenten, das Vanadin ist also wahrscheinlich im weiteren Sinne organogenen Ursprungs.

Chrom und Titan gehen in die Erstkristallisation, vor allem aber in die magmatisch ausgeschiedenen Eisenerze. In den magmatischen Chromeisenerz- und Titaneisenerzlagerstätten liegt die stärkste Konzentration dieser Elemente vor, zumindest für Titan bilden diese großen Konzentrationen aber nur einen geringen Bruchteil der Gesamtmenge, denn viel Titan ist als

¹⁾ W. Schaller: Vanadium at Sincos Peru. Amer. Journ. Science, ser 5 Bd. 8 1924 S. 462.

akzessorischer Titanit in den meisten Eruptivgesteinen verteilt und sehr bedeutend ist auch die Menge desjenigen Titans, das als Titanat isomorph den Silikaten beigemischt und namentlich als „Titanaugit“ in den Eruptivgesteinen enthalten ist. Inwieweit Chrom in die magmatischen Silikate einzugehen vermag, ist noch nicht sicher geklärt. Sicherlich geht es aber in der Verwitterung und bei der metamorphen Rekristallisation in sehr verschiedene Silikate ein (Chromdiopsid, Chromgranat, Chromglimmer). Im Gegensatz dazu bildet das Titan in der Verwitterungszone in erster Linie nur das eine Silikattitanat, den Titanit, meist kryptokristalliner Form als Leukoxen, findet sich daneben aber vielfach als Oxyd (Rutilnadelchen, Anataskriställchen). Vom Chrom wird außerdem angenommen, daß es in den oberen Teilen der Oxydsulfidzone im „Crofesima“ weit verbreitet sei.

Schwefel. Die Heimat des Schwefels ist natürlich die Sulfid-Oxyd-Zone. Wahrscheinlich erstreckt sich das Gebiet dieses Elementes aber auch ein Stück weit in den Eisenkern hinein. In den Meteoriten finden wir fast ausnahmslos etwas Schwefel (im Durchschnitt 0,16%, im Maximum 4,0% vgl. S. 15). Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß die Meteoriten offenbar Trümmer sehr kleiner Weltkörper sind, die entsprechend ihrer geringen Masse kein sehr intensives Schwerefeld haben. Die Trennung von König und Speise, von Eisenkern und Sulfidschale ist daher in den Meteoriten unvollkommen. Im Erdinnern kann der Schwefelgehalt des Eisenkerns vielleicht wesentlich geringer sein. Andererseits ist, wie schon erwähnt wurde, beim Fluge der Meteoriten durch die Atmosphäre ein guter Teil des Schwefels „abgeröstet“ worden. In Wirklichkeit ist also der durchschnittliche Schwefelgehalt der Meteoriten im Weltraum höher als der, den uns das Mittel aus den zur Erde gefallen Meteoriten angibt. Nach außen zu dürfte der Übergang von der Sulfidschale zur Eklogitschale ein ziemlich allmählicher sein, zumal wenn wir annehmen, daß das Oxyd der Sulfid-Oxydschale zum größeren Teil aus SiO_2 besteht, d. h. daß hier viel Orthosilikate auftreten. Dementsprechend sehen wir auch in der eigentlichen Silikathülle, besonders in den durch Gravitationsdifferentiation abgesonderten noritischen und gabbroiden Gesteinen vielfach beträchtliche Sulfidausscheidungen. Diese sulfidischen Teile scheiden sich vom Silikatmagma schon im liquid-magmatischen Zustande ab, und da sie leicht schmelzbar sind, so bleiben sie nach der Erstarrung der Silikate noch lange Zeit schmelzflüssig und können die Silikate sehr kräftig korrodieren. Die Sulfidmagmen können auch abwandern, und da der Schwefel in ihnen ein leichtflüchtiger Bestandteil ist, wohl auch Wasser in ihnen vorhanden ist (oder nachträglich aufgenommen wird), so zeigen die abgewanderten Sulfidmagmen (intrusive Kieslagerstätten) in ihrer Paragenese viele Züge, die an perimagmatisch-hydrothermale Entstehung erinnern, vor allem weitgehende metasomatische Nebengesteinsverdrängungen. Dementsprechend sind solche intrusive Kieslagerstätten oft sehr schwer von kontakt-

metasomatischen Lagerstätten zu unterscheiden, ja sie gehen geradezu in Kontaktbildungen mit reichlicher Zufuhr von Sulfiden über. Da die Lösungsfähigkeit des sauren Magmas für Sulfide nur gering ist, geht schon bei der ersten Trennung des Urmagmas in saures und basisches, der größte Teil des Schwefels in letzteres über.

In sauren Magmen scheint eine Entmischung des Sulfidanteiles vor der Erstarrung nicht einzutreten. Ein kleiner Teil der im Magma enthaltenen Sulfide scheidet sich kurz vor Beginn der Hauptkristallisation aus. Wir finden ihn als „akzessorischen Pyrit oder Magnetkies“ in oft nur mikroskopischen Kriställchen zwischen die Silikate eingestreut. In die Silikatkristallisation geht der Schwefelgehalt nur bei extremen Alkaligesteinen ein (Nosean, Hauyn). Die größte Menge des Schwefels, der sich im sauren Magma noch findet, geht unzweifelhaft in die Restlösungen und setzt sich zum geringen Teil schon in der pneumatolytischen Phase (Molybdänglanz, z. T. Arsenkies und Kupferkies), zum größten Teil in der hydrothermalen Phase und zwar fast ausnahmslos in Verbindung mit Schwermetallen ab. Nur im vulkanischen Bereich (geringer Druck, jähe Abkühlung) kommt es auch zur Ausscheidung von gediegenem Schwefel.

Bei der Verwitterung gehen sämtliche Sulfide in Sulfate über, ein Vorgang, der charakteristisch ist für die „Oxydationszone“ der Erzlagerstätten und ihr seinen Namen gegeben hat. Die entstehenden Sulfate sind sämtlich, wenn auch in sehr verschieden hohem Maße, im Wasser löslich. Ein Teil von ihnen geht bald unter Säureaustausch in Karbonate über (Weißbleierz, Galmei). Die übrigen gelösten Sulfate der Schwermetalle sind indessen sehr leicht reduzierbar. Wenn die Sulfatlösungen der Verwitterungszone mit den noch unzersetzten Sulfiden der tieferen Teile einer Sulfidlagerstätte zusammentreffen, setzen sofort chemische Austauschprozesse ein, die zumeist zur Anreicherung gewisser und zwar meist besonders wertvoller Schwermetalle (Cu Ag Au) führen (Bildung der Zementationszone). Wenn die Lösungen der Schwermetallsulfate in den Bereich der Reduktionswirkung faulender organischer Stoffe gelangen, so werden wieder Sulfide ausgefällt (Bildung sedimentärer Sulfidlager, sowie der meisten Schwefellager). Der größte Teil der bei der Oxydation von Sulfiden gebildeten Schwefelsäure bindet sich indessen an Alkalien und Erdalkalien. Diese Sulfate gehen in gelöstem Zustande mit den Flüssen in den Ozean und bleiben hier durch geologische Zeiten in Lösung, wenn sie nicht in einem abgeschlossenen Meeresbecken unter Trockenklima wieder einmal zusammen mit dem Chlornatriumgehalt des Ozeans als Salzlagerstätte ausgeschieden werden. Sowie strömendes Grundwasser mit diesen Salzlagern in Berührung kommt, lösen sie sich wieder auf und werden durch die Flüsse zum Meere zurückgebracht. Das Kalziumsulfat scheidet sich am leichtesten aus (als Anhydrit) und wird am schwersten wieder gelöst (als Gips), so daß anhydritische Sedimentlagen

auch ohne darauf folgende Salzlager gelegentlich ausgeschieden werden können und Gips, auch wenn die Salzlager, die ihn einst begleiteten, längst weggelöst sind, noch längere Zeit allein bestehen kann.

Selen und Tellur begleiten den Schwefel meist in Form isomorpher Mischungen und sind daher in den meisten Fällen wegen ihres verschwindend geringen Verhältnisses zu letzterem Element nicht oder kaum nachweisbar. Eine Trennung von Schwefel und Selen findet nur in der hydrothermalen Phase statt, indem in einigen sulfidischen Ganglagerstätten das Selen besonders angereichert ist und dann wie z. B. in einigen Harzer Gängen, besonders bei Tilkerode, etwa als Selenblende oder selenreicher Flussspat in die Erscheinung tritt. In merklicher Menge ist das Selen meist nur dort angereichert, wo sulfidische Erze mit Felsmetallen, besonders mit Gold vorkommen. So finden wir selenhaltige Goldminerale in den vulkanischen („jungen“) Goldlagungen von Tenepah, der Republik Mine im Staat Washington und von Redjang Lebong auf Sumatra. Einen höheren Selengehalt finden wir auch gelegentlich in vulkanischen Schwefelsulfidmatrix. Besonders gern reichert sich Selen auf Wismutlagerstätten an, z. B. in den goldhaltigen Wismutvorkommen des Bergbaugebietes von Falun in Schweden.

Ganz an das Felsmetall Gold gebunden ist das Element Tellur. Wir kennen fast keine anderen Telluride in der Natur als die des Goldes und fast keine chemischen Verbindungen des Goldes als solche mit Tellur. Sowohl in den alten als in den jungen Goldergängen, besonders aber in den letzteren treten uns Goldtelluride an den verschiedensten Punkten der Erde entgegen.

Natrium findet sich als Leichtmetall nur in den obersten Teilen der Erdkruste konzentriert. Schon in den an Eisen und Magnesia reichen basischen Magmen, in denen es als geringe Beimengung von Aluminatalkali im Kalinatronfeldspat zugegen ist, tritt es sehr zurück. Noch geringer ist sein Vorkommen in der Eklogitischeit. Ein guter Teil des Natriums geht bei der Erstarrung der Magmen in die Gesteinsmelzen (siehe Abs. VII: Altpogmatite und Adinobildung bei der Kontaktmetamorphose), aber auch hier wie im Produkt der magmatischen Hauptkristallisation findet sich das Natrium in Natriumaluminosilikaten (Albit, Sanpiderit) nur ganz ausnahmsweise in Natriumaluminiumfluorid (Kryolith). Bei der Verwitterung werden die Natrium-Aluminiumverbindungen sehr schnell und vollkommen hydrolytisch gespalten. Das häufigste Agens der Verwitterung, die Kohlensäure, vereinigt sich mit den Natriumionen zu Natriumkarbonat, das in Lösung aus den verwitternden Massen fortgeführt wird. Nur in stark erdigen Gesteinen tritt jedoch das Natriumkarbonat anders als in Lösung in die Erscheinung, indem sich gelegentlich in kontinentalen Salzwasser der Wüstengebiete Soda-Krusten ausscheiden. Die große Menge des Natriums bleibt in Lösung. Überall aber, wo Chlor- oder Schwefelsäure-Lösungen mit dieser Lösung in Berührung treten, bildet sich statt des Natriumcarbonats Chlorid und Sulfat, letzteres tritt

mit der Zunahme von gleichzeitig gelöstem Magnesium, das zur Schwefelsäure eine größere Affinität hat, mehr und mehr zurück. Das Endresultat sehen wir im Meereswasser vor uns, in dem sich seit geologischen Zeiträumen das ganze bei der Verwitterung freigewordene Natrium und zwar ausschließlich als Chlornatrium angesammelt hat. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß der Kochsalzgehalt des Meerwassers ganz allmählich zunimmt. Aus dem jetzigen Salzgehalt des Meeres hat man sogar die Zeit zu berechnen gesucht, die verflossen ist, seit sich auf der Erdoberfläche zum erstenmal flüssiges Wasser in größeren Mengen niederschlug und damit der Kreislauf des Wassers und die Verwitterung der Gesteine begann. Sollas¹⁾ nimmt einen Zeitverlauf von 100 Millionen Jahren, Holms einen solchen von 340 Millionen Jahren an, Zeiträume, die in ihrer Größenordnung mit den aus den pleochroitischen Höfen berechneten recht gut übereinstimmen. Man hat nicht ohne Wahrscheinlichkeitsgrund angenommen, daß die im ganzen Tierreich verbreitete „physiologische Kochsalzlösung“, auf deren Salzgehalt sich alle wässrigen Lösungen im Körper einstellen, dem Kochsalzgehalt des Meeres bei der Entstehung des ersten Tierlebens entspricht, der dann, da der Organismus einmal auf den ihr zukommenden osmotischen Druck eingestellt war, durch die lange Reihe der Jahrtausende treulich beibehalten wurde.

Nahe verwandt mit der geochemischen Geschichte des Natriums ist diejenige des Lithiums. Es wird noch wesentlich mehr als jenes in den magmatischen Restschmelzen angehäuft. Darum kennen wir selbständig Lithiummineralien nur aus mehr oder weniger deutlichen pneumatolytischen Bildungen: Lithionglimmer, Lithionturmalin, Spodumen. In die natronhaltigen Feldspate der Hauptkristallisation kann Lithion nicht eingehen, weil die Silikate des Li mit denen des Na nicht isomorph sind. Dasselbe Verhältnis besteht übrigens auch zwischen Beryllium und Magnesium und natürlich sind auch die Verbindungen des Bor nicht isomorph mit denjenigen des Aluminiums. An dieser mangelnden Isomorphie liegt es, daß die Elemente des linken Teiles der 1. Horizontalreihe so auffällig zur Konzentration in den Restmagmen und pneumatolytischen Mineralbildungen neigen, obwohl die darunter stehenden der 2. und 3. Reihe die hauptsächlichsten Vertreter der Hauptkristallisation sind.

Die wasserlöslichen Salze des Lithiums zeigen größere Isomorphie mit denen des Natriums als die Silikate. Wenn die hydrolytische Aufspaltung der Lithiumsilikate stattgefunden hat, verliert sich daher dieses Element schnell in der Masse des begleitenden Natriums und ist im Meere und in den ozeanischen Salzen nur in geringer Menge nachweisbar. Nur gewisse Thermen, deren Salzgehalt teilweise juvenilen Ursprungs ist und aus der An-

¹⁾ Zitiert nach Pompeckji. Festrede zur Übernahme des Rektorats d. Universität Berlin am 3. Aug. 1926.

reicherung leichtflüchtiger Betsandteil im Magmarest stammt, enthalten etwas größere Lithiummengen.

Kalium. Kalium ist fast ausschließlich beschränkt auf die äußersten Zonen der Lithosphäre. Schon in den basischen Eruptivgesteinen tritt es fast vollkommen zurück, während Natrium in der Form von Kalknatronfeldspat auch im Sima nicht unbeträchtlich verbreitet ist. Der überwiegende Teil des Kalis findet sich als Kaliumaluminiumsilikat im Kalifeldspat (Orthoklas) gebunden. Saure Tiefengesteine mit einigem Gehalt an H_2O im Magma pflegen den geringen Fe-Mg-gehalt nicht als Augit, sondern als schwach OHhaltiges Mg-Alsilikat (Hornblende) oder als wasserhaltiges Kalium-Magnesium-Aluminium-Hydrosilikat (Biotit) abzuscheiden. Im Biotit ist also, worauf besonders Goldschmidt¹⁾ hinwies, ein guter Teil des Kaligehaltes der Silikatgesteine konzentriert. Ist außer H_2O an leichtflüchtigen Bestandteilen noch Borsäure im Magma, so geht ein Teil des Kaligehaltes bei Erstarrung des Magmas in den Turmalin (Turmalingranit). Dieses Mineral ist stets die letzte Ausscheidung und gehört zumeist schon der spätmagmatischen, pegmatitischen Phase der Magmenerstarrung an. In den Pegmatiten ist Kali sehr stark verbreitet. Es tritt hier nicht nur als Kalifeldspat, sondern auch als Kaliglimmer auf. Der meist minimale Magnesiagehalt findet sich hier in Form von Turmalin, seltener als Biotit.

Bei der Verwitterung geht das Kali ebenso leicht in Lösung wie das Natron und zwar zunächst wohl stets als Kaliumkarbonat, z. T. auch als Kaliumhydrosilikat (kalihaltige „Bodenzeolithe“). Der weitere Weg ist aber beim Kali sehr wesentlich anders als beim Natron. Die löslichen Kalisalze unterliegen nämlich außerordentlich leicht der Adsorption und werden daher auf ihrem Wege von der Verwitterungsstelle bis zum Ozean immer wieder aufgehalten. Die adsorbierten Kaligehalte gehen denn auch in großer Menge in das organische Leben über. Der Kaligehalt und das Kalibedürfnis der Pflanzen ist ja allgemein bekannt (Pottaschebereitung, Kalidüngung). In den feinsten Sedimentschlämmen bleibt der Kaligehalt auch bei der Sedimentation adsorbiert, so daß gewisse Kalimengen auf diese Weise „fossil“ werden. Endlich ist zu bedenken, daß der Biotit recht widerstandsfähig gegen Verwitterung ist, so daß auch in der Form von feinsten Biotitblättchen beträchtliche Mengen von Kali in die Sedimente geraten. Natrium hingegen geht unmittelbar nach der Verwitterung der natronhaltigen Silikatgesteine, wie wir sahen, unwiederbringlich in die Hydrosphäre über. Die Wirkung aller dieser Unterschiede im Verhalten von Kalium und Natrium ist die, daß im Ozean viel mehr Natrium als Kalium gelöst ist und daß sich im Meeresswasser das Verhältnis Na:K wie 114:4 verhält, während es in den Silikatgesteinen 2,75:2,58 ist. Der geringe Bruchteil des Kalis allerdings, der einmal

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Hvorfrå faar planterne sit Kali. Tidskrift for Skogbruk 1922 Nr. 3—4.

bis ins Ozeanwasser geraten ist, bleibt darin noch viel unabänderlicher gelöst als der Natriumgehalt, denn wir wissen, daß die im geologischen Sinne vorübergehende Ausscheidung von Chlornatrium aus dem Seewasser, d. h. die Bildung von Steinsalzlagerstätten verhältnismäßig häufig vorkommt, daß aber die Kalisalze vermöge ihrer großen Löslichkeit nur unter ganz besonderen, nur sehr selten realisierten Umständen sich zu Kalisalzlagerstätten konzentrieren. Ein sehr kleiner Teil des Kalis im Meereswasser wird übrigens auch bei der Bildung von Glaukonit, vermutlich auf dem Wege der Adsorption, abgeschieden.

Calcium und Magnesium sind ausgesprochen lithophile Elemente. In die Erstkristallisation geht bloß ein sehr geringer Teil des Kalkgehaltes zur Absättigung der meist vor den Silikaten ausgeschiedenen Phosphorsäure im akzessorischen Apatit ein. Die große Masse des Kalkes wird als Kalkfeldspat und zusammen mit dem Magnesium im Diopsidmolekül der Augite silikatisch festgelegt, ein Rest geht bei Überschuß von Phosphorsäure in die Apatite der Phosphatpegmatite (ist wenig Ca vorhanden, so bindet sich der Phosphorsäureüberschuß an Eisen, wie uns z. B. die Triplitausscheidungen im Pegmatit von Pleystein zeigen, auch bilden sich Phosphate der seltenen Erden im Pegmatitmagma). Starker Kalküberschuß reichert sich in den hydrothermalen Restlösungen an. Hier finden wir auch den Magnesiaüberschuß des Magmas wieder (Ankeritgänge), von dem in die eigentlichen Pegmatitrestlaugen und in die Erstkristallisation (abgesehen von etwas Spinell bei starkem Al-Überschuß) nichts eingeht und dessen größte Masse in den Eisenmagnesiasilikaten der Hauptkristallisation festgelegt ist.

Bei der Verwitterung gehen Calcium und Magnesium leicht in Carbonate über. Der Kalk bleibt zum guten Teil in dieser Form und wird im Ozean vorwiegend organogen als Kalkstein ausgeschieden; erst wenn das Ozeanwasser in abgetrennten Becken eindampft, scheidet sich der etwa vorhandene Rest des Calciums als Gips aus. Etwas anders verhält sich das Magnesium. Von ihm wird nur ein kleiner Teil als Karbonat im Dolomit ausgeschieden, die größte Menge dieses Elementse bildet Sulfat und auch etwas Chlorid und scheidet sich der Leichtlöslichkeit dieser Salze entsprechend erst ganz spät aus dem eintrocknenden Wasser aus. Ebenso wie die Kalisalze können die Magnesiasalze, die wir mit ihnen vergesellschaftet finden, nur unter ganz bestimmten, selten realisierten Bedingungen kristallisieren. Wahrscheinlich bleiben auch nach Absatz der Kalisalze noch Endlaugen von Chlormagnesium in den eintrocknenden Meeresbecken zurück, die vermöge ihrer hygroskopischen Eigenschaften niemals fest werden.

Das Magnesium verhält sich also ähnlich wie das Natrium. Von dem, was einmal dem Verwitterungskreislauf verfallen ist, kehrt nur ein geringer Teil in die Lithosphäre zurück, das meiste reichert sich im Laufe der geo-

logischen Zeiträume in der Hydrosphäre an. Der Bruchteil, der der Lithosphäre zurückgegeben wird, ist allerdings bei Magnesium viel größer als beim Natrium, denn die Bildung dolomitischer Kalksteine (Magnesitlager kommen der Menge nach gar nicht in Betracht) ist ein Prozeß, der immerhin beachtliche Mengen von Magnesium bindet. Dolomit und Kalkstein, die ursprünglich aus der Zersetzung der Kalkmagnesiumsilikate ihr Ca und Mg bezogen, kehren, wenn sie in große Erdtiefen oder durch benachbarte Magmen in hohe Temperatur versetzt werden, als Wallastonit, Diopsid, Klinohumit usw. in den Silikatzustand zurück.

Barium und Strontium sind bei der Silikatkristallisation dem Calciumsilikate isomorph beigemischt und treten daher fast garnicht in die Erscheinung (nur in den Kontaktlagerstätten findet sich als große Seltenheit reiner Bariumplagioklas, Celsian). Natürlich findet sich mehr Barium in denjenigen Gesteinen, die reich an Anorthit sind, als in denjenigen, die albitreiche Plagioklase oder Orthoklas enthalten, d. h. Barium ist mehr an basische als an saure Silikatschmelzmassen geknüpft. Auffälliger Weise ist es aber, wo es einmal in sauren Gesteinen in merklicher Menge vorkommt, lieber an kalireiche Gesteine (Orthophyre) als an natronreiche Gesteine (Albitophyre) geknüpft. Ein Teil des Bariums geht in die hydrothermale Restlösung, doch könnte das Barium der fluobaritischen Erzgänge wohl auch durch die sehr heißen Lösungen den Feldspaten, mit denen es zuerst kristallisierte, wieder entzogen sein. Bei der Verwitterung gehen Calcium, Barium und Strontium in Lösung, Barium verhält sich aber in gewissem Sinne zum Calcium ähnlich wie das Calcium zum Natrium. Es wird nur in sehr geringem Maße dem Ozean zugeführt. Der Grund hierfür liegt beim Barium in seiner Neigung, mit Schwefelsäure den fast unlöslichen Baryt zu bilden. Überall, wo die bariumhaltigen Verwitterungslösungen mit Spuren von Schwefelsäure in Berührung treten, scheidet sich Baryt aus, der sich dadurch in minimalen Mengen in den Verwitterungsprodukten und Sedimenten verteilt. Etwas konzentriert ist er in den Sedimenten semiarider Gebiete, z. B. im Buntsandstein. Weil hier die Konzentration der Verwitterungslösungen sehr hoch ist, scheiden sich auch im Verhältnis zur Sedimentmenge viel Salze aus, von denen aber alle anderen leichtlöslichen alsbald wieder ausgelaugt werden. In der reduzierenden Atmosphäre stagnierender Wässer bildet sich das lösliche Bariumsulfid, welches allmählich angereichert wird, sich aber dort, wo es an den Ufern mit der Luft in innige Berührung kommt, zu Sulfat oxydiert, d. h. als bituminöses Schwerspatlager ausfällt, wie es W. E. Schmidt¹⁾ für das Meggener Vorkommen zeigte.

Strontium geht in Lösung bis in den Ozean. Hier wird es teilweise durch gewisse Tiere beim Aufbau ihrer Skelettelemente verwendet und dadurch

¹⁾ W. E. Schmidt: Die Entstehung und Tektonik des Lagers von Meggen. Jb. Preuß. Geol. L.-Anst. 1918 II S. 23 ff.

vom Calcium getrennt. (Vgl. die interessanten Studien von Samojloff¹⁾. Zumeist aber wird das Strontium auch bei der Ausscheidung des Kalkschlammes in diesem mit eingebettet und erst spätere Vorgänge bei der Diagenese können unter Umständen die Konzentration dieses Elementes in Form von Strontianit (Sr CO_3) oder Coelestin (Sr SO_4) herbeiführen.

Beryllium ist ein sehr seltenes Element. Wir kennen es nur dadurch, daß es sich gelegentlich in pegmatitischen Restmagmen anreichert. Der Grund, daß es nicht in die Hauptkristallisation eingeht, liegt in der mangelnden Isomorphie mit Magnesium (vgl. S. 21). Bei der Verwitterung verschwindet es wieder als minimale isomorphe Beimengung in Magnesiumsalzen. So taucht es im Kreislauf der Elemente wie ein Komet auf, um alsbald wieder in unbekannte Fernen zu entschwinden.

Eisen, Mangan und Nickel. Wenn wir aus der Zusammensetzung der Meteoriten auf diejenige des Erdinnern schließen dürfen, so ist Eisen das bei weitem verbreitetste Element des Erdkörpers. Die ganze zentrale Partie besteht aus ihm, die Sulfid-Oxydschale ist überaus reich an ihm, in den unteren Teilen der Silikathülle bildet es zusammen mit Magnesium die wichtigste Base, und auch in der äußersten Erdrinde ist es mit 4,7% das viertwichtigste Element und rangiert hinter O Si Al noch vor Ca Na K und Mg. Es geht bei der Hauptkristallisation der Silikatmagmen in die Eisenmagnesiasilikate, die in älteren basischen Gesteinen bis zu fast 100% der ganzen Masse ausmachen, nachdem schon vorher große Mengen davon als erstkristallisierter Magnetit, Titanomagnetit oder Ilmenit ausgeschieden sind, nachdem sich unter besonderen Verhältnissen wahrscheinlich vorher liquidmagmatische phosphatreiche Eisenoxydschmelzen (magmatische Eisenerzlagerstätten, Kiruna) oder nickelreiche Eisensulfidschmelzen (Nickelmagnetkiese) aus dem Magma entmischt haben. Es spielt eine wichtige Rolle unter den Stoffen, die bei der pneumatolytischen Kontaktmetamorphose aus dem erstarrenden Magma ins Nebengestein auswandern und kommt auch in den allerdings seltenen Magnetitpegmatiten vor. In der hydrothermalen Phase ist Schwefeleisen sehr oft dasjenige Mineral, das alle anderen Erze an Menge überwiegt, und es wird von Mineralquellen (als Eisenkarbonat) und von vulkanischen Fumarolen (als Eisenchlorid) in großen Mengen zutage gefördert.

Bei der Verwitterung geht es leicht in Lösung, wird aber sehr schnell als Hydroxyd ausgefällt, als solches ist es kolloidal und scheint auch in sehr großem Maße als kolloide Lösung, als Sol, von Eisenhydroxyd, von Eisenhumat oder von Eisenoxydul-Silikat, seine Reise zum Ozean anzutreten. Aber schon auf dem Wege dahin wird viel Eisenoxyd ausgeflockt, und in

¹⁾ J. Samojloff: Die Evolution des Mineralbestandes des Skeletts der Organismen. Zentralbl. f. Min. 1924 S. 594.

dem an Elektrolyten reichen Seewasser kann sich gar kein oder fast gar kein Eisensalz mehr halten. Als roter Tiefseeschlamm fällt das Oxyd vor der Mündung der Flüsse aus. Als oolithisches, meist silikatreiches oder als kompaktes, mit Kalk vereinigt Roteisenerz in reduzierender Umwelt auch als Schwefelkies, fällt es nahe der Küste in flachen Lagunen oder Riffzonen aus. In den offenen Ozean gelangen trotz der ungeheuren Verbreitung des Elementes nur ganz geringe Spuren. Sie scheiden sich dort, wo durch Massensterben einer Mikrofauna reduzierende Verhältnisse eintreten, als Glaukonitkörnchen aus, oder im Eintrocknen großer Meeresteile wird der minimale Eisengehalt des Seewassers als Eisenglimmerschüppchen im Carnallit sichtbar. Das vom Verwitterungskreislauf ergriffene Eisen kehrt also immer schnellstens in die Lithosphäre zurück.

Nickel verhält sich anders als Eisen. Es ist, obgleich in viel geringerer Gesamtmenge vorhanden, noch viel entschiedener im Nickeleisenkern konzentriert (8,7% im Meteoreisen, 0,018% in der Erdrinde). In der Sulfidschale wird es wohl zumeist als Nickelmagnetkies zugegen sein, der meist 2—5% Ni enthält. Als solches entmischt es sich auch aus basischen Gesteinen der äußeren Erdrinde schon vor der Erstarrung, wenn genug Schwefel im Magma zugegen ist. (Bei Gegenwart von Arsen kann auch Ni As aus dem Magma ausgeschieden werden.) Ein sehr kleiner Teil von Nickel geht in die hydrothermalen Endlösungen und wird in Erzgängen abgesetzt. Wenn im Magma nicht genug Schwefel vorhanden ist, so daß sich kein Sulfidmagma vor der Erstarrung entmischen kann, so geht das Nickel isomorph mit Magnesium und Eisen in die Eisenmagnesiumsilikate ein. Bei der Verwitterung solcher nickelreicher Silikatmagmen (sie enthalten natürlich nur einige Hundertstel Prozent Ni) kommt es zur Anreicherung des Nickels, da dieses Element nicht leicht in Lösung geht, sondern sich als Ni-Hydrosilikat am Orte des verwitternden Gesteines in Spältchen und Klüftchen ansammelt.

Kobalt verhält sich ähnlich wie Nickel, jedoch geht nur sehr wenig davon in das Nickelmagnetkiesmagma ein. In den Nickelmagnetkiesen ist oft bloß $\frac{1}{15}$ so viel Kobalt wie Nickel enthalten, und die nickelhaltigen Serpentinegesteine enthalten sogar 20—50mal so viel Ni als Co. Auch in die Silikate gelangt bei Schwefelmangel nicht so viel wie vom Nickel. Wesentlich mehr Kobalt als Nickel geht andererseits in die hydrothermalen Restlösungen, aus denen es meist als Arsenid ausgeschieden wird. In den Erzgängen und auch in den epigenetischen Fahlbändern pflegt das Kobalt über das Nickel weit zu überwiegen (in Modum nach Vogt¹⁾ Co:Ni = 13:1. Ni + Cu nur 0,2—0,5%.) Bei der Verwitterung der Silikate wandert das Ko-

¹⁾ J. H. L. Vogt: Magmas and Iqueous Ore Deposits III Econ Geology 1926 S. 485.

balt im Gegensatz zum Nickel aus, doch scheidet es sich sehr bald wieder und zwar gemeinsam mit dem Mangangehalt der Verwitterungslösungen ab.

Das Mangan scheint im Erdinnern nicht sehr verbreitet zu sein. In Meteoriten fand man es nur ausnahmsweise. Goldschmidt¹⁾ nimmt aber an, daß Mangan ausgesprochen chalkophil und dementsprechend in der Oxydsulfidschale angereichert sei. In die Silikatmagmen geht es als isomorpher Bestandteil in die Eisenmagnesiumsilikate. Die absolute Menge des Mangan ist natürlich in den basischen Gesteinen, weil diese stets eisenreicher sind, wesentlich größer als in sauren, aber in den letzteren Magmen ist das Verhältnis $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ fast stets wesentlich größer. Auch hierin zeigt sich die etwas größere Hinneigung des Mangans zum kieselsäurereichen Pol der Differentiation. In den pegmatitischen Restmagmen ist es in seltenen Fällen, besonders gern als Manganphosphat, etwas angereichert. Neuerdings konnte Thiel²⁾ auch Mangankarbonat in Pegmatiten feststellen. Auffallender Weise sind die Kontakteisenerze recht manganarm. Erst in den hydrothermalen Paragenesen spielt es besonders in den extrem apomagmatischen Spateisensteingängen und metasomatischen Sideriten eine Rolle, (z. B. Mangangehalt des Siegerländer Eisenspates), auch gewisse sulfidische Erzgänge, besonders die vulkanischen Gänge der „Jungen Gold-Silber-Formation“ sind reich an Manganspat. Eigentlich tritt es erst bei der Verwitterung deutlich in die Erscheinung.

Auch hier ist die Scheidung des Mangans vom Eisen keine absolute, sondern eine graduelle. Mangan scheidet sich leichter aus als Eisen und deshalb sind die ersten oxydischen Ausfällungen aus karbonatischen Verwitterungslösungen fast rein manganisch, gehen aber bei weiterer Ausfällung alsbald wieder in $\pm$ manganreiche Eisenoxydausscheidungen über. Die letzten, schon im Ozean vor sich gehenden Eisenaussfällungen, z. B. die oolithischen Eisenerze, sind außerordentlich arm an Mangan.

Recht verschieden verhalten sich Eisen und Mangan bei der Metamorphose unter erhöhtem Druck und Temperatur. Das Eisen, welches einmal zu Oxyd umgewandelt ist, verharrt in diesem Zustand und wird nur zu Magnetit Fe_3O_4 reduziert, Mangan hingegen setzt sich leicht mit der begleitenden Kieselsäure zu Mangansilikaten um.

Die „Nichteisenmetalle“. Ungefähr gleichmäßig ist das Verhalten der Metalle Kupfer, Zink, Blei, Quecksilber, Molybdän, Arsen und Antimon. Über ihre Verteilung im Erdinnern wissen wir nichts. Wahrscheinlich haben sie als ausgesprochen chalkophile Elemente das Maximum ihrer Verbreitung

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Videnskapselsk. Skrifter 1922 Nr. 11.

²⁾ G. A. Thiel: The manganese minerals. Econ Geol. 1924 S. 129.

in der Oxydsulfidschale. In den Erstkristallisationen sind sie nicht zu finden, abgesehen vielleicht von einem kleinen isomorphen Gehalt von Bleichlorophosphat im Apatit (Calciumchlorophosphat oder Calciumfluorophosphat). In der Phase der hauptsächlichsten Silikatkristallisation können wir nur eine schwache isomorphe Beimengung von Zinksilikat zu Magnesiumsilikat feststellen.

Erst in den pegmatitischen, pneumatolitischen und hydrothermalen Stufen der Mineralbildung treten die Elemente der Reihe nach auf, und zwar unter normalen Verhältnissen alle als Sulfide. Zuerst das Molybdän, dann Arsen, dann Kupfer, dann Zink, dann Blei, dann Antimon und zuletzt Quecksilber. Bei der Verwitterung gehen sie alle mehr oder weniger schnell verloren. Die Oxydationsprodukte des Zinksulfides können bei Gegenwart von Kalk sich noch einige Zeit als Galmei in der Umgebung ihres primären Absatzes halten; Kupfer verbreitet sich, zumeist als Karbonat bei der Verwitterung, in die den sulfidischen Primärabsatz umgebenden Schichten; die anderen Metalle sind, sobald sie einmal nach der Oxydation den Ort ihrer Sulfidlagerstätte verlassen haben, nur ganz selten noch irgendwo nachweisbar (Zinnoberseifen, Senarmonitlagerstätten, Bleiglanznestchen in manchen Sedimentgesteinen). Unter besonderen Umständen können Zink und Kupfer aber durch Sedimentation in reduzierender Umwelt gelegentlich wieder in Erscheinung treten (Kupferschiefer, Zinkgehalt sedimentärer Kieslager, z. B. Meggen).

Die Edelmetalle Silber, Gold, Platin sind in ihrer Beheimatung nicht ganz einheitlich. Silber schließt sich ganz an die vorige Gruppe an, Gold entfernt sich von ihr schon dadurch, daß es auch in den liquidmagmatisch entmischten Sulfidschmelzen in geringem Maße vorhanden ist (Goldgehalt in den Anodenschlämmen der Nickelraffinerien), auch sind die Golderzgänge den Pegmatitgängen oft recht nahe verwandt. Gold hält sich also in der spätmagmatischen Phase stets an die ausgesprochen perimagmatischen Bildungen, eine Erfahrung, die sich auch bei den vulkanischen Goldlagerstätten bestätigt.

Silber tritt mit zunehmendem zeitlichen oder örtlichen Abstand von der Magmenerstarrung in demselben Maße hervor, wie Gold zurücktritt: In den magmatischen Ausscheidungen, die wie wir sehen, Gold enthalten, tritt Silber ganz zurück, in den pegmatitoiden Goldquarzgängen ist der Silbergehalt des Goldes gering, in den Manganspat, Zinkblende usw. führenden „Goldsilbergängen“ übertrifft der Silbergehalt bereits den Goldgehalt gewichtsprozentisch um ein mehrfaches. In den Blei-Silber-Gängen enthält das Silber nur noch geringe Prozentgehalte an Gold. Es hält sich unter primären Verhältnissen unbedingt an das Blei. Dichter Bleiglanz (Bleischweif) kann bis 2,21% Ag enthalten, die Zinkblende hat im Mittel nur 0,005% Ag.

Platin ist deutlich in den entmischten Sulfidmagmen angereichert, wie dies neuerdings wieder die Erfahrungen am Merenski¹⁾-Reef bei Lydenburg in Südafrika gezeigt haben, geht hier jedoch mehr mit dem Kupfergehalt als mit dem Nickelgehalt des Sulfidmagmas parallel. Es scheidet sich aber auch allein als gediegenes Metall aus ultrabasischen Silikatmagmen ab. (Ural, Kolumbien, Hortonolith-Horizonte der südafrikanischen Platinlagerstätten). Platin entfernt sich nur wenig von seinem Stammagma, aber auch bei ihm können wir ähnlich wie beim Gold mit zunehmender Entfernung eine wesentliche Änderung der chemischen Zusammensetzung, nämlich einen Wechsel in der Art der Platinbegleitelemente, feststellen. Das Platin des Urals und der südafrikanischen Hortonolithhorizonte ist reich an Eisen und an Osmium + Iridium, in dem Merenski-Reef tritt Eisen sehr zurück und Osmium + Iridium wird mehr durch Palladium ersetzt. Das Platin, das im Hangenden des Merenski-Reef auf kleinen Quarzgängen in den Waterbergsschichten auftritt, ist außerordentlich reich an Palladium. Diese Vorkommen nähern sich den überaus seltenen, fast nur aus Brasilien bekannten Palladium-Goldlagerstätten. Palladium verhält sich zum Platin also ähnlich wie Silber zu Gold.

Bei der Verwitterung bleiben Platin und Gold unverändert. Sie verlieren nur ihre verunreinigenden Bestandteile. Silberreiches Ganggold gewinnt in den zugehörigen Seifen an Feingehalt, eisenreiches Platin wird eisenärmer. Als Seifen können sich beide Metalle durch geologisch lange Zeit unverändert im Verwitterungsdetritus halten. Anders verhält sich das Silber. Es verschwindet ähnlich wie Zink, Blei und Kupfer bald aus der Oxydationszone in der Menge der Verwitterungsmassen. Wahrscheinlich wird es als Chlorid, das ja in geringem Maße löslich ist, dem Ozean zugeführt. Wenn nun in Ozeanteilen mit reduzierender Hydrosphäre Kupfer und Zink wieder ausgefällt werden, so tritt auch das Silber als ein Silbergehalt der ausgefallten Kupfersulfide wieder in die Erscheinung. Es ist sehr interessant, daß in Erzgängen das Silber meist an das Blei gebunden ist und in dem Maße wie das Erz bleiärmer und kupferreicher wird, der Silbergehalt sinkt, während in den sedimentären Lagern umgekehrt der Silbergehalt mit wachsendem Kupfergehalt steigt.

Zinn, Wolfram und Uran haben in ihrem geochemischen Verhalten vieles gemeinsam. Sie kommen alle drei nur in oxydischen Verbindungen vor und sind alle drei auf die pneumatolytische bis höchstens stark perimagmatisch hydrothermale Stufe der Gangbildungen beschränkt. Über ihr Vorkommen in den tieferen Teilen des Erdinnern wissen wir nichts. Spuren von Zinn (0,06%) sind einmal in einem Meteoriten (Ponca Creek) gefunden worden, doch ist keines der 3 Elemente ausgesprochen siderophil oder chal-

¹⁾ H. Merenski: Neue Mitteilungen über die Platinvorkommen . . . Transvaals Metall und Erz 1925 S. 564.

kophil. Wahrscheinlich sind sie hauptsächlich in der Silikathülle enthalten, Sn O_2 wahrscheinlich in geringen Spuren den Verbindungen von Si O_2 , Ti O_2 und Zr O_2 isomorph beigemengt. Wolfram hat eine ausgesprochene Abneigung gegen die Begleitung von Sulfiden. Mit Zinnerzgängen kommen hingegen Arsenkies, Kupferkies, Wismutglanz öfters vor. Im Zinnkies kann das Zinn sogar bisweilen selbst als sulfozinnsaures Salz auftreten und hier findet sich dann mit ihm das seltene Element Germanium als sulfogerman-saures Salz. Neuerdings hat man Germanium auch in einzelnen Vorkommen oxydischen Zinnerzes besonders in dem von Falun röntgenspektrographisch nachgewiesen. Goldschmidt¹⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß viel Germanium als minimale, chemisch nicht nachweisbare isomorphe Beimischungen von Germanat in den Silikaten enthalten sei. Er nennt solche Elemente, die in gar nicht so geringer Menge vorhanden, aber stets als isomorphe Beimischung in den Verbindungen sehr häufiger Elemente wie unter der Tarnkappe verborgen sind, „getarnte“ Elemente. Die scheinbare Seltenheit solcher Elemente bezeichnet er als Tarnung oder Camouflage. Eine noch viel stärkere Tarnung, wie sie Goldschmidt vom Germanium annimmt, finden wir bei den Elementen Scandium und Hafnium, von denen das erstere im Aluminium, das letztere im Zirkonium „camoufliert“ ist.

Uran geht am weitesten in das Gebiet der hydrothermalen Sulfide hinein, die Uranerz führenden Gänge sind z. T. echte Sulfidgänge, allerdings ohne daß das Uran selbst in Sulfidform darin vorkommt.

Bei der Verwitterung verhält sich das Zinnoxid ähnlich wie ein gediegenes Edelmetall. Es sammelt sich vermöge seiner Widerstandsfähigkeit in Seifen an. Weniger zeigt diese Eigenschaft das Wolfram, das in der Nähe der Lagerstätten noch gelegentlich als Wolframerzseife zu treffen ist, aber meist bald in der großen Masse der Verwitterungsprodukte, wahrscheinlich als wolframsaures Alkali gelöst, verschwindet. Ein Wiederauftauchen dieses Elementes im Sedimentationszyklus (vgl. Cu Zn Ag) ist nicht bekannt. Uranerz zerfällt schon in der Oxydationszone seiner Lagerstätten zu Uranaten. Vielleicht sind die Uran und Vanadin führenden Carnotitlagerstätten als eine Rekonzentration dieser Elemente in Gebieten arider Sedimentationsvorgänge aufzufassen.

Die Elemente der seltenen Erden sind bekanntlich rein pegmatitische Mineralien, bisweilen treten sie aber z. B. im Orthit und Monazit als akzessorische Erstkristallisationen in sauren Eruptivgesteinen auf, und zwar bevorzugt, worauf Schmidhuber²⁾ hinwies, der Orthit die amphibolitischen bzw. malchitischen, basischen, apatitreichen Gesteine, Monazit findet sich in den

¹⁾ V. M. Goldschmidt: Über das cristallochemische und geochemische Verhalten des Germaniums „Die Naturwissenschaften“, 14. Jg. S. 295—297.

²⁾ E. Schmidhuber: Beitrag zur Kenntnis radioaktiver Erscheinungen im kryst. Grundgeb. des Schwarzwaldes. Jahrb. Oberrhein. Geol. Verein 1915 S. 35.

granitischen, sauren, apatitarmen. Beide sind häufiger in kalireichen als in natronreichen Gesteinen zu finden. Auch Zirkonium kommt vielfach in der Erstkristallisation saurer Magmen vor (Zirkonsyenite). Die eigentliche Heimat seltener Erden sind aber die Pegmatite, und zwar auch hier nicht die besonders sauren, sondern vor allen die alkalireichen Syenitpegmatite und Naphelinsyenitpegmatite, aus denen sie uns Brögger¹⁾ so eingehend beschrieb.

Bemerkenswert ist es, daß diese Elemente auch gelegentlich in den Emissionen vorkommen, die im Umkreis der Eruptivgesteine die Kontaktmetamorphose mit Stoffzufuhr veranlassen. Besonders in Kalksteinen sind die seltenen Erden dann wie in einem Filter angesammelt; so enthielt nach P. Geijer²⁾ bei Bästnas ein kontaktmetamorpher Kalk nicht weniger als 700 t Ceriummetalle in einem erzführenden Gebiet von nur $12 \times 20 \times 30$ m Ausdehnung.

Scandium ist, wie wir schon erwähnten, fast völlig in den Verbindungen des Aluminiums als isomorphe Beimischung verborgen. Auf dem Wege der chemischen Analyse ist es nur in einigen ganz seltenen Mineralien nachgewiesen. Es war aber aufgefallen, daß die sehr leicht kenntlichen Scandiumlinien im Sonnenspektrum und im Spektrum der meisten Sterne eine recht große Rolle spielten. Da nun die Erfahrung lehrt, daß die Weltkörper aus den gleichen chemischen Elementen bestehen und diese ungefähr auch in gleicher Mengenverteilung wie die Erde enthalten, mußte die enorme irdische Seltenheit des in der Sternenwelt so verbreiteten Scandiums auffallen. G. Eberhard³⁾ hat es deshalb unternommen, Hunderte von irdischen Gesteinen spektroskopisch auf Scandium zu untersuchen. Das Ergebnis war überraschend: Fast überall fand er Spuren des Elementes. Aus der wechselnden Intensität der Linien ergab sich, daß das Element bei weitem am stärksten in den sauren Restlösungen und Restmagmen (z. B. in den „Zinngraniten“) enthalten ist. In der Nachbarschaft der osterzgebirgischen Zinnerzlagernstätten geben alle Mineralien, vor allem das Zinnerz selbst, aber auch in hohem Maße der Lithionglimmer sehr starke spektroskopische Scandiumreaktion.

Hafnium. Das Element Hafnium kannte man bis vor kurzem noch gar nicht. Man hatte es bisher noch nicht vom Zirkonium zu trennen gewußt. Nachdem man die richtige Methode der Trennung aber gefunden hatte, stellte es sich heraus, daß ausnahmslos alle bisher für reine Zirkonverbindungen gehaltenen Elemente einige Prozent Hafnium in völlig analoger Bindung als isomorphe Beimischung enthalten.

¹⁾ Brögger: Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. Kristiania 1921.

²⁾ P. Geijer: Processes in Contact Metasomatism. Econ. Geol. 1925 S. 690.

³⁾ G. Eberhard: Über die weite Verbreitung des Scandium auf der Erde I und II. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin. Phys. math. Cl. 1908 Nr. 38 und 1910 Nr. 22.

4. Geochemie und Atomphysik.

Aus den verschiedensten Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel haben wir gesehen, daß die relative Verbreitung eines Elementes, d. h. einerseits der Prozentsatz, mit dem es am Aufbau des uns zugänglichen Teiles der Erdkrinde beteiligt ist, andererseits die peripherische oder zentrische Lage, in der das Maximum seiner Verbreitung zum Erdmittelpunkt liegt, in Beziehungen steht zur Stellung des Elementes im periodischen System. Die Gesetzmäßigkeiten sind bei weitem noch nicht alle aufgedeckt, aber an der Tatsache einer Abhängigkeit der geochemischen Stellung von der Stellung im periodischen System ist nicht zu zweifeln.

Durch die neueren Forschungen auf dem Gebiet der Atomphysik wissen wir, daß die Periodizität der Elemente (vgl. die Tabelle S. 53) bedingt ist durch den Aufbau des Atoms aus elektrischen Einheiten positiver und negativer Ladung. Nach den Anschauungen Bohrs¹⁾ und Sommerfelds²⁾ besteht jedes Atom aus einem mit verhältnismäßig großer Masse behafteten elektropositiven Kern, um den, wie die Planeten um die Sonne, eine entsprechende Anzahl negativer Ladungen ohne nennenswerte Masse herum-schwirren. Im neutralen, nicht ionisierten Zustand halten sich positive und negative Ladung das Gleichgewicht. Die Zahl der Kernladungen läßt sich unmittelbar aus der Lage der zum Element gehörigen Linien im Röntgenspektrum berechnen. Sie steigt von $H = 1$ gleichmäßig bis zum Uran, dem 92. Element im periodischen System, um je eine Einheit an. Dementsprechend haben die Elemente auch 1 bis 92 Elektronen. Diese Elektronen ordnen sich aber in konzentrischen Hüllen an, die im allgemeinen aus je 8 oder 16 Elektronen bestehen. Von der Elektronenanordnung in der äußersten Hülle ist im wesentlichen die chemische Natur des Elementes abhängig. Die stabilste Form einer Hülle ist offenbar die mit 8 oder 16 Außenelektronen und nehmen wir das Element Nr. 2 Helium (mit 2 Elektronen) als innersten Kern an, so sind also die Elemente Nr. $2 + 8 = 10$, das ist Neon, $2 + 8 + 8 = 18$, das ist Argon usw. die „wohlgerundeten“. Es sind die chemisch völlig indifferenten Edelgase. Natrium hat ein Elektron mehr, Fluor ein Elektron weniger als Neon und in gleicher Weise hat jedes Alkalimetall ein allein in äußerster Hülle schwebendes Elektron, jedes Halogen eine äußere Hülle, der zum „wohlgerundeten“ Zustand des Edelgases nur ein Elektron fehlt. Vereinigen sich Alkali mit Halogen, so bilden sie zusammen etwas ähnlich indifferentes und stabiles wie zwei aneinander geheftete Edelgas-atome, d. h. eine sehr feste chemische Verbindung.

Mit Hilfe der Röntgenspektrographie und der Erforschung des Feinbaues der Kristalle durch Röntgenstrahlen kann man auch das Atomvolumen (den

¹⁾ N. Bohr: Über den Bau der Atome, Naturwissenschaften 1923 S. 606.

²⁾ H. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien 1924, 4. Aufl.

elektrischen Wirkungsbereich des gesamten, als Atom bezeichneten „Sonnensystems“) berechnen. Diese Atomvolumina nehmen keineswegs mit wechselnder Elektronenzahl zu, sondern sie sind ebenfalls periodische Funktionen der Kernzahl. Die Maxima liegen bei den Alkalimetallen, die Minima bei den Tripleten Fe Co Ni, Ru Rh Pd, Os Ir Pt. Goldschmidt¹⁾ hat zuerst gezeigt, daß wenn man die Kurve der Atomvolumina konstruiert, jeweils die atmophilen Elemente im Anstieg dicht vor dem Maximum, die siderophilen im Minimum, die Lithophilen im Abstieg und die chalkophilen im unteren Teil des Anstiegs liegen. Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß die relative Verbreitung in der Erdrinde, in der ja die lithophilen Elemente natürlich weit überwiegen, mit der Periodizität des Elementsystems auf und ab schwanken muß.

Auch die Isomorphie ist, wie Goldschmidt²⁾ zeigte, in hohem Maße von Atomvolumen abhängig, d. h. isomorph sind nicht so sehr Elemente der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems als solche von gleichem Atomvolumen. So kommt es z. B. zu der Isomorphie von Mg Fe Ni, die man nach dem periodischen System gewiß nicht erwarten sollte.

Wir hatten bereits auf S. 8 gesehen, daß unter den Elementen der seltenen Erden jeweils diejenigen mit gerader Atomnummer häufiger sind als die mit ungerader, und ein derartiges Gesetz finden wir auch, wenngleich nicht so deutlich, in der Gesamtheit der Elemente. Im Hinblick darauf ist es sehr bemerkenswert, daß der englische Physiker Rutherford bei seinen interessanten Versuchen über die Aufspaltung von Atomen durch x-Strahlen Erfolge nur bei Elementen mit ungerader Kernzahl hatte. Die geradzahlig Elemente sind also fester gefügt als die ungeradzahlig.

Wenn man nun annimmt, daß alle Atome im Laufe astrophysikalischer Zeiten in wechselndem Abbau und Aufbau begriffen sind, so ist es ganz natürlich, daß die Materie jeweils im stabileren Zustand der geradzahlig Atome länger verharret als im benachbarten instabilen Zustand der ungeradzahlig, oder, wie Schneiderhöhn³⁾ sagt, daß die Halbwertszeit im Sinne des radioaktiven Elementzerfalles bei den geradzahlig im Durchschnitt größer ist als bei den ungeradzahlig. Ist dies der Fall, so müssen in jedem Zeitpunkt des Gesamtvorganges die geradzahlig Elemente häufiger sein als die ungeradzahlig.

Daß in der Tat bei den astrophysikalischen Vorgängen mit weitgehendem

1) V. M. Goldschmidt: Beziehungen zwischen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome. Videnskapselskapets Skrifter I Mat. nat. Kl. Nr. 1.

2) Ders.: Isomorphie und Polymorphie der Sesquioxyde. Die Lanthanidenkontraktion und ihre Konsequenzen, ebenda 1925 Nr. 7.

3) H. Schneiderhöhn: Lagerstättenkunde auf geochemischer Grundlage. Glückauf 1926 H. 7.

Atomzerfall gerechnet werden muß, ist wohl allgemein anerkannt. Diese Vorgänge sind in kühnster, aber klarster Konzeption vor allem durch Russell¹⁾ geschildert worden. Die Sterne sind gewaltige Massenkonzentrationen im Raume. Die Gravitation bewirkt eine Kontraktion, die Gasexpansion und der Strahlungsdruck bewirkt eine Expansion des Ganzen. Die Kontraktion erzeugt im Innern der einzelnen Zentralsonnen eine hohe Temperatur, damit aber auch einen enormen Strahlungsdruck, verbunden mit und erzeugt durch den lebhaften Elektronentausch sowie den starken Abbau und Aufbau der durch den Gravitationsdruck außerordentlich dicht an einander gelagerten Atome („Atomsysteme“). Die Größe der leuchtenden aktiven Sterne ist beschränkt. Ein Fixstern entsteht nur, wo sich Massen von einer Größenordnung ungefähr zwischen Sonne und Sirius konzentrieren. Kleinere verfallen infolge des Überwiegens der Kontraktion über den Strahlungsdruck dem Kältetod, größere gelangen durch übermäßigen Strahlungsdruck aus ihrem Innern zur Explosion. „Sterne“ sind nur Massen von etwa 10^{33} bis 10^{34} gr. Durch den enormen Gravitationsdruck werden die „Protone“ (Wasserstoffatome) zu Elementen höherer Atomzahl (vielleicht weit über 92 hinaus) zusammengepreßt, ihr radioaktiver Strahlungsdruck gibt die ungeheuren Energiemassen, die eine Zentralsonne, ein Fixstern im Laufe von weit über hundert Billionen Jahren in den Raum als Licht und Wärme hinausstrahlt, Energiemassen, die für die Rückführung auf die im Stern enthaltene Wärmeenergie viel zu groß sind.

Man könnte vielleicht erwarten, daß nun ganz gesetzmäßig von außen nach innen in jedem Weltkörper Stoffe zunehmender Atomzahl auf einander folgen müßten. Es ist indessen zu bedenken, daß bei der Verteilung, wie schon gesagt wurde, das Atomvolumen eine wesentliche Rolle spielt und daß dieses nicht linear, sondern periodisch mit der Atomzahl wächst. Außerdem aber müssen wir bedenken, daß uns zur Nachprüfung der Gesetzmäßigkeit nur die Erde, und auch von dieser nur ein Teil der Oberfläche zur Verfügung steht. Die Erde ist aber nur ein ganz kleiner, sozusagen zufälliger Ausschnitt aus unserem Sonnensystem, dessen Gesamtheit vielleicht viel einfachere und klarere Gesetzmäßigkeit zeigt als wir sie auf unserem kleinen Planeten beobachten können.

¹⁾ H. N. Russell: The constitution and evolution of the stars. Ann. Rep. Smithsonian Inst. 1923 145—158.

Zweiter Teil

Chemie des Magmas

1. Chemische Zusammensetzung und Klassifikation der Eruptivgesteine.

Die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine ist sehr eng begrenzt. Von den 92 Elementen kommen nur 8 in ihnen in einer Durchschnittsmenge von mehr als 1% vor. Das häufigste dieser Elemente ist der Sauerstoff, der mit den anderen die 8 Radikale SiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 FeO MgO CaO Na_2O und K_2O bildet. In der Durchschnittsanalyse aller Eruptivgesteine machen diese Radikale zusammen fast 97%, alle anderen Bestandteile zusammen 3% aus. Auch die Mengenbeteiligung dieser Radikale ist, wenn man von seltenen Ausnahmen absieht, an gewisse Grenzen gebunden. Der Gehalt an SiO_2 schwankt etwa zwischen 80% in den sauersten Graniten und 35% in den Peridotiten. Der Al_2O_3 gehalt steigt bei den Eläolithsyeniten bis 24% und unterschreitet selten 9%, abgesehen von den Peridotiten und Pyroxeniten, in denen er nahezu Null sein kann. Von den 6 anderen Radikalen können alle gelegentlich nahezu fehlen. Die oberen Grenzen ihres Vorkommens in einer großen Zahl von Analysen liegt für

Fe_2O_3	bei	6%	in	Lamprophyren,
FeO	„	15%	in	Hyperstheniten
MgO	„	45%	in	Peridotiten (in allen andern Gesteinen selten
CaO	„	16%	in	Basalten über 22%)
Na_2O	„	12%	in	Natronsyeniten (im Urtit bis 17%)
K_2O	„	10%	in	Leuzitgesteinen.

Auffallend verschieden ist das Verhältnis zwischen maximalem und durchschnittlichem Gehalt der einzelnen Radikale

Fe_2O_3	erreicht nur das	2 fache	seines	Durchschnittes
FeO	„ „ „	4	„ „	„
MgO	„ „ „	13	„ „	„
CaO	„ „ „	3,2	„ „	„
Na_2O	„ „ „	3,1	„ „	„
K_2O	„ „ „	3,2	„ „	„

Es gibt also in der Natur abnorm magnesiareiche, aber gar keine besonders eisenoxydreichen Magmengesteine.

In dem von Clarke und Washington berechneten Mittel aus tausenden von Analysen ergeben sich für diese Radikale und die Oxyde der selteneren Elemente folgende Werte.

Durchschnittszusam-	Si O ₂ 59,12	H ₂ O 1,13	S 0,05
mensetzung der	Al ₂ O ₃ 15,34	Ti O ₂ 1,05	Zn O ₂ 0,04
Eruptivgesteine	Fe ₂ O ₃ 3,08	P ₂ O ₃ 0,30	F 0,03
	Fe O 3,80	Mn O 0,12	V ₂ O ₃ 0,03
	Mg O 3,49	C O ₂ 0,10	Ni O 0,03
	Ca O 5,08	Cr ₂ O ₃ 0,06	(Ce Y) ₂ O ₃ 0,02
	Na ₂ O 3,84	Cl 0,05	Sr O 0,02
	K ₂ O 3,13	Ba O 0,05	Li ₂ O 0,01
			Cu 0,01

Die Zahl der Mineralien, die in völlig frischen Eruptivgesteinen häufig vorkommen, ist entsprechend der geringen Zahl von Radikalen, die in den Eruptivgesteinen auftreten, sehr beschränkt. Wir finden Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Leuzit, Nephelin, Orthoaugit, Diopsidaugit, Hornblende, Biotit, Olivin und Magnetit.

Ilmenit, Titanit, Apatit, Pyrit und Magnetkies sind zwar sehr verbreitet, aber in Anbetracht der Seltenheit der Elemente Ti, P und S stets nur in geringer Menge vorhanden. Nächst ihnen wäre vielleicht noch zu erwähnen Muskovit, Turmalin, Chromit, Sodalith, Nosean, Akmit-Ägirin, Melilith, Wollastonit, Granat, Zirkon.

Ein Eruptivgestein mittlerer Zusammensetzung würde nach Clarke¹⁾ an Mineralien enthalten ungefähr 60% Feldspate,

17% Hornblende und Pyroxen,

12% Quarz,

4% Biotit,

1,5% Titanmineralien,

0,5% Apatit

5% andere Mineralien.

Bis zu gewissem Grade kann man aus der Analyse die Prozentgehalte an den verschiedenen Mineralien berechnen. Wenn alle Magmen unter genau gleichen physikalischen Bedingungen erstarrten, könnte man dies sogar ohne das Gestein selbst untersucht oder auch nur gesehen zu haben. Man nennt diesen rein theoretisch aus der Analyse berechneten Mineralbestand die „normative Zusammensetzung“. Die Berechnung führt zur Feststellung des Gehaltes an Quarz, Orthoklas, Albit, Anorthit, Leuzit, Nephelin, letztere beiden bezeichnet man als Feldspatoide oder Feldspatvertreter, Diopsid, Hypersthen, Olivin, Magnetit, Apatit sowie Kaliophilit, Sodalith, Nosean, Akmit, Akermanit, Na₂ Si O₃, K₂ Si O₃, Wollastonit, Chromit, Hämatit, Zirkon, Korund, Ilmenit, Titanit, Perowskit, Rutil, Fluorit, Kalzit, Pyrit.

¹⁾ F. W. Clarke: The Data of Geochemistry. U. S. Geol. Surv. Bulletin 616 (1916).

Zu beachten ist hierbei, daß sich Hornblende und Biotit nicht aus der Rechnung ergeben. Erstere wird meist chemisch dem errechneten Diopsid sehr nahe stehen, Biotit ergibt sich aus der Rechnung als Kaliophililit + Olivin oder, wenn freie Kieselsäure zugegen ist, unter Minderbewertung des Quarzanteiles als Orthoklas + Hypersthen (siehe hierzu in Abschnitt 2 die Erörterungen über Heteromorphie der Gesteine).

Trotz der verhältnismäßig geringen Zahl normativer Mineralien ist die Anzahl der in der Natur vorkommenden Gesteinstypen sehr groß. Ergibt doch die Rechnung, daß man aus den 12 gewöhnlichsten gesteinsbildenden Mineralien: Quarz, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Labrador-Anorthit, Leuzit, Nephelin, Orthoaugit, Diopsid, Hornblende, Biotit, Olivin, Magnetit neben 12 monomineralischen Gesteinen, 60 dimineralische, etwa 600 trimineralische 5000 tetramineralische kombinieren kann, daß zu fast jedem dieser Gesteine eines der Akzessorien hinzutreten kann (Zirkonsyenit, Ilmenitgabbro, Apatitmagnetit usw.). Bedenkt man weiter daß jedes der Gesteine als Tiefengestein, Ganggestein oder Ergußgestein auftreten kann, und daß die meisten Ergußgesteine eine diagenetische Fazies, manche sogar 2 haben (z. B. Porphyry, Orthophyr, Porphyrit, Keratophyr, Melaphyr und Diabas usw.), so erkennt man die Unmöglichkeit, jedem Gestein einen besonderen Namen zu geben, selbst wenn nur ein Bruchteil der möglichen Mineralkombinationen in der Natur vorkommen sollte.

Die ursprüngliche Klassifikation der Gesteine allein nach ihrem Mineralbestand wurde daher bald verlassen. Ein wesentlicher Grund dafür war auch der, daß man manche Mineralreihen, besonders z. B. die Plagioklase nur schwierig durch mikroskopische Untersuchung nach ihrem chemischen Gehalt unterscheiden kann und es sich mehr und mehr zeigte, daß z. B. die „Plagioklasgesteine“ ganz verschiedene Verwandtschaften mit anderen Gesteinen zeigen, je nachdem sie vorwiegend albitisch oder anorthitisch sind. Man suchte daher die Klassifikation der Gesteine mehr und mehr auf der Analyse aufzubauen. Nachdem im Cross-Iddingschen System (siehe später) diese rein chemische Klassifikation bis auf den Gipfel des extremsten Schematismus durchgeführt wurde, ist man in neuerer Zeit geneigt, dem Mineralbestand wieder mehr Einfluß auf Nomenklatur und Klassifikation der Eruptivgesteine einzuräumen. Auch die Struktur kann in einem wirklich natürlich aufgebauten System nicht unberücksichtigt bleiben. Im allgemeinen nimmt man jedoch auf diese nur soweit Rücksicht, daß man Tiefengesteine und Ergußgesteine in vielen Fällen auch Ganggesteine unterscheidet. Eines ist wohl sicher, daß das endgültige und wirklich natürliche System für die Klassifikation der Eruptivgesteine noch nicht gefunden ist.

Auch die „Gauverwandtschaft“ der Gesteine darf nicht unberücksichtigt bleiben. Doch ist auch hier noch keine Einigkeit erzielt. Die einen unterscheiden eine „pazifische“ und „atlantische“ Sippe, andere eine Gruppe

der Kalkalkali- und der Alkaligesteine. Es ist zu bemerken, daß sich diese Begriffe nicht unbedingt decken, da ein hoher Alkaligehalt in Form von Kali auch in der pazifischen Sippe vorkommt. Am besten entspricht es wohl unserer jetzigen Kenntnis, wenn man 3 Reihen, eine Kalkalkalireihe, eine Kalireihe und eine Natronreihe unterscheidet.

Eine solche Dreiteilung legt z. B. Niggli dem System zugrunde und unterscheidet in der Kalkalkaliklasse eine granitische, dioritische, gabbroide und ultrafemische Magmengruppe. In der Kalireihe unterscheidet er eine quarzsyenitische, syenitische, monzonitische und skonkinitische Magmengruppe, in der Natronreihe eine pulaskitische, foyaitische, essexitische und theralithische Magmengruppe. Hierbei entsprechen sich aber, wenn man die drei Reihen nebeneinander schreibt, nicht etwa die jeweils die 1., 2., 3. und 4. Gruppen. Die Kalkalkalireihe ist ziemlich genau nach zunehmendem Gehalt an gefärbten Gemengteilen und Abnahme an Kieselsäuregehalt geordnet. In der Kali- und Natronreihe sind einerseits die „ultrafemischen“ extrem eisen-magnesiareichen Gesteine fast garnicht vertreten; andererseits sind durch das Auftreten der „Feldspatvertreter“ leukokrate, aber doch recht kieselsäurearme Gesteinstypen möglich, so daß Foyait und Essexit der dioritischen Magmengruppe und Theralith und Shonkinit der gabbroiden Gruppe entsprechen. Doch sind die Grenzen sehr verschwommen, da durch das Vorwalten einzelner Radikale Zweigreihen und Übergangstypen überall festzustellen sind.

Die beifolgende Tabelle schließt sich an die Zusammenstellung in Niggli¹⁾ Lehrbuch der Mineralogie an. Sie sucht die 13 häufigsten Gesteinstypen als Familien herauszuheben und den Mineralbestand etwas mehr in den Vordergrund zu rücken. In gekürzter Übersicht ergibt sich folgende Zusammenstellung:

		Familie des		
1. Granites (und Tonalites)	4. Diorites	7. Gabbros	10. Olivinggabbros (Basaltes)	13. Peridotites.
2. Quarzsyenites	5. Syenites (und Monzonites)	8. Leuzitsyenites	11. Shonkinites	
3. Natrongranites	6. Albitsyenites	9. Foyaites (und Essexites)	12. Theralites	

Die oberste Zeile umfaßt die Kalkalkalimagmaen, die mittlere die Magmen der Kalireihe, die unterste die Magmen der Natronreihe.

Nach der älteren, von Rosenbusch vorgeschlagenen Dreiteilung der Gesteine bilden die Familien

- 1—6 die granodioritischen Magmen,
- 7, 10, 13 die gabbro-peridotitischen Magmen,
- 8, 9, 11, 12 die foyaitischen Magmen.

Hierzu kommen eine Anzahl Gesteine, die man am besten als „aberrante

¹⁾ P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie. Berlin (Borntraeger) 1920.

	Charakteristische Bestandteile	Quarz		Saure Feldspate		
		Quarz + Alkalifeldspat	Quarz + saurer Plagioklas	Alkali, Feldspat ohne Quarz	saurer Plagioklas ohne Quarz	Orthoklas + mittl. Plagioklas
Kalkaligesteine	Effusivgesteine	Liparit (normaler Quarzporphyr) Quarzlatit	Dacit Quarzporphyr		Andesit (Porphyrit) Glimmerandesit-Hornblendeandesit	
	Ganggesteine Spaltungsgesteine	Granitporphyr Normalaplit			Dioritporphyr Diorit-Spesaplit sartin Kersantit	
	Tiefengesteine	Granit Quarz, Orthoklas, Oligoklas Biotit Hornblende-granit	Tonalit (Quarz-diorit) Quarz, Oligoklas, Hornblende, Biotit		Diorit Oligoklas, Hornblende Glimmerdiorit	
Kaligesteine	Effusivgesteine	Trachyliparit (plagioklasfreier Quarzporphyr)		Trachyt (Orthophyr)		Trachyandesit Leucittephrit
	Ganggesteine Spaltungsgesteine	Quarzsyenitporphyr Ortho-Malklaschitaplit		Syenitporphyr Syenit-Vognitgesit-Minette		Monzonitporphyr
	Tiefengesteine	Quarzsyenit Quarz Orthoklas Hornblende Umptekit (Alkaliangit)		Syenit Orthoklas, Hornblende Glimmersyenit		Monzonit Orthoklas, Andesin (Leucit) Hornblende Biotit
Natrongesteine	Effusivgesteine	Alkaliliparit (Quarzkeratophyr) Commendit Pantellerit		Albitandesit (Rhombenporphyr) (Albitporphyr)		
	Ganggesteine Spaltungsgesteine	Alkaligranitporphyr Albitaplit Paisanit Borolanit				
	Tiefengesteine	Alkaligranit (besser Natrongranit) Quarz, Albit, Biotit Pulaskit (quarzarm) Evisit, (Natronaugit)		Albitsyenit Albit, Hornblende		

Basische Feldspat(oid)e			Olivin		
Feldspatoid	bas. Plagioklas	Feldspatoid + bas. Plagioklas	Olivin, Feldspatoid (+ bas. Plagioklas)	Olivin + bas. Plagioklas	Feldspatfreie Gesteine
	Augitan-desit Augitporphyrit)			Basalt (Melaphyr) Diabas)	Pikrit
	Labradorporphyrit Labra- Pyro- dorfels xenit Anor- Horn- thosit blendit			Gangdolerit (Gangdiabas) Proterobas (Hornblende)	
	Gabbro Labrad., Diallag Norit, (Bronzit) Hyperit, (Hypersthen)			Olivin-gabbro Labrador, Diallag Olivin	Peridotit (Serpentin)
Leuzitit Lamproit			Leuzitbasalt Leuzit- basanit m. Labrador		
Al-nöit			Shonkinitporphy		
Leuzit-syenit Leuzit, Hornblende			Shonkinit Leuzit (Labrador), Augit, Olivin		
Phonolith (Keratophyr) Nephelinit		Nephelintephrit (Essexit diabas)	Nephelinbasalt Nephelin- basanit m. Labrador		
Jjolithporphy Sölvs- bergit Ting- uait		Essexitporphy Polzenit Monchiquit Cam- ptonit			
Foyait Nephelin Na-augit Urtit Lujavrit Jjolith		Essexit Nephelin, Labrador, Augit	Theralith Nephelin, (Labrador) Augit Olivin		

Typen“ von den normalen Eruptivgesteinen abtrennt, weil durch ihre Aufnahme in das System sich die Klassifikation wesentlich komplizieren würde. Hierher gehören die vielen, schon längst als seltene Ausnahmen erkannten „hybriden Gesteine“, die durch Einschmelzungen oder Mischungen verschiedener Magmen ohne Erreichung eines chemischen Gleichgewichtes entstehen, z. B. Gesteine, die neben einander freie Kieselsäure und Olivin oder ireie Kieselsäure Feldspatvertreter (Leuzit, Nephelin) enthalten. Als aberrante Typen sind auch die Gesteine mit erheblichem Aluminiumüberschuß anzusprechen, ferner alle Gesteine, die nichtsilikatische Hauptgemengteile (Magnetit, Magnetkies, Phosphat, Karbonat) enthalten.

Den gordischen Knoten der Eruptivgesteinsverwandtschaften haben, wie schon angedeutet, Cross, Iddings, Parker und Washington durchgehauen. Sie verzichten überhaupt auf eine Klassifikation der Eruptivgesteine und geben statt dessen eine Klassifikation der Eruptivgesteinsanalysen. Dabei suchen sie insofern eine Angleichung der Einteilung an die natürlichen Verhältnisse, als sie die einzelnen Radikale in der Weise in Beziehung zueinander setzen, in der sie in der Natur gewöhnlich an einander gebunden sind. Sie folgen dabei dem Wege, den Osann bereits früher mit Erfolg gegangen war und erhalten auf diese Weise eine „normative“ Zusammensetzung aus Mineralien, die nur zum Teil im Gestein wirklich vorhanden zu sein brauchen. In den Feldspaten sowohl als in den Feldspatvertretern ist jeweils 1 Molekül Al_2O_3 an 1 Molekül K_2O , Na_2O oder CaO gebunden. Es wird also zunächst berechnet, wie diese 3 Oxyde zu Al_2O_3 stimmen. In den weitaus meisten Fällen ist molekular mehr von ihnen vorhanden als Al_2O_3 . Da nun K_2O und Na_2O die stärkere Tendenz haben, in Feldspatsilikate einzugehen, so wird der Überschuß stets in CaO bestehen, das mit MgO und FeO Metasilikat bildet, so lange genug SiO_2 dazu vorhanden ist. Ein Überschuß an Al_2O_3 wird nach dem quantitativen System als Korund angesehen. In Wirklichkeit ist er zu erklären durch das Vorhandensein von Biotit unter den gefärbten Gemengteilen, von tonerdehaltiger Hornblende, von Spinell oder Granat. Ist weniger Al_2O_3 vorhanden als zur Sättigung von Na_2O und K_2O nötig ist, so muß Natriummetasilikat oder Kaliummetasilikat zugegen sein, welches in der Natur in Alkalipyroxenen gebunden ist. Bei der Verteilung der Kieselsäure sind auf je ein Molekülpaar Na_2O Al_2O_3 und je ein Molekülpaar K_2O Al_2O_3 6 Moleküle SiO_2 zu rechnen; auf je ein Molekülpaar CaO Al_2O_3 2 Moleküle SiO_2 . Auf den Überschuß an CaO (gegebenen Falles auch Na_2O oder K_2O) ist zunächst je 1 Molekül SiO_2 zu rechnen. Was annoch in der Analyse von SiO_2 vorhanden ist, muß Quarz sein. Nur für die meist sehr geringe Menge ZrO_2 kann noch je ein Molekularteil SiO_2 zur Bildung von ZrSiO_4 angerechnet werden und falls nennenswert TiO_2 und zugleich ein Kalküberschuß vorhanden ist, auf 1 Molekül TiO_2 ein Molekül von CaSiO_3 zur Bildung von Titanit, $\text{CaO TiO}_2 \text{SiO}_2$ anzusetzen.

Die Gesteine werden nun eingeteilt in 5 Classes, je nachdem die „salischen“ Gemengteile (Feldspate, Feldspatvertreter, Quarz) zu den „femischen“ (Pyroxene, Olivine, Erze) in den Verhältnissen

$$\frac{\text{sal}}{\text{fem}} > \frac{7}{1}, \quad \frac{\text{sal}}{\text{fem}} < \frac{7}{1} > \frac{5}{3}, \quad \frac{\text{sal}}{\text{fem}} < \frac{5}{3} > \frac{3}{5}, \quad \frac{\text{sal}}{\text{fem}} < \frac{3}{5} > \frac{1}{7}, \quad \frac{\text{sal}}{\text{fem}} < \frac{1}{7}$$

stehen. Class I—III wird weiter in 5 Subclasses geteilt, je nachdem Quarz + Feldspat + Feldspatvertreter zu Tonerdeüberschuß und Zirkon

$$> \frac{7}{1} \text{ oder } < \frac{7}{1} > \frac{5}{3} \text{ oder } \dots \text{ usw. ist. Weiter erfolgt die Teilung in}$$

5 Sections of subclasses, je nachdem wie sich Tonerdeüberschuß („Korund“) zu Zirkon verhält. Diese Subclasses und Sections of Subclasses kommen natürlich nur für hochtonerdehaltige und hochzirkonhaltige Gesteine in Frage. Über 99% aller hier in Frage kommenden Gesteine liegen in Subclass IV—V. Wichtiger ist dann (immer nur für Class I—III) die Einteilung in Orders je nach dem Verhältnis der drei Komponenten Quarz = Q, Feldspat = F und Feldspatvertreter = L und zwar gibt es hier 9 Orders, je nachdem

$$\frac{Q}{F} > \frac{7}{1}, \quad \frac{Q}{F} < \frac{7}{1} > \frac{5}{3}, \quad \frac{Q}{F} < \frac{5}{3} > \frac{3}{5}, \quad \frac{Q}{F} < \frac{3}{5} > \frac{1}{7}, \quad \frac{Q \text{ od. } L}{F} < \frac{1}{7},$$

$$\frac{L}{F} < \frac{3}{5} > \frac{1}{7}, \quad \frac{L}{F} < \frac{5}{3} > \frac{3}{5}, \quad \frac{L}{F} < \frac{7}{1} > \frac{5}{3}, \quad \frac{L}{F} > \frac{7}{1}.$$

Es folgen dann 5 Rangs, je nachdem $\frac{K_2O + Na_2}{CaO} > \frac{7}{1}$ oder $< \frac{7}{1} < \frac{5}{3}$ usw.

5 Subrangs, je nachdem $\frac{K_2O}{Na_2O} > \frac{7}{1}$ usw. Ferner gibt es nach dem

Verhältnis von Nephelin + Leuzit: Sodalith | - Nosean und von Sodalith: Nosean (Cl: SO₃) nach 5 Sections of Rangs und 5 Subsections of Rangs. Dann gibt es in Class II noch 3 Grads, je nachdem Pyroxen + Olivin: Summe

der Erze $> \frac{5}{3}$, $< \frac{5}{3}$, $< \frac{3}{5}$ 3 Subgrads sind in dieser Klasse noch gegeben durch $(MgFe)O + CaO : K_2O + Na_2 > \frac{5}{5}$, $< \frac{5}{3} > \frac{3}{5}$ und $< \frac{3}{5}$.

Am weitesten geht die Unterteilung in der mittelsten und daher verbreitetsten Klasse. 5 Grads, je nachdem

$$\frac{P + O}{M} < \frac{7}{1} \text{ usw. 3 Sections of}$$

Grads, je nachdem $\frac{P}{O} > \frac{5}{3}$ usw. 5 Subgrads, je nach dem Verhältnis

$(MgFe)O + CaO : K_2O + Na_2O$). 3 Sections of Subgrads für

$(MgFeO : CaO < \frac{5}{3}$ usw. und endlich 3 Subsections of Subgrads,

je nachdem $MgO : Fe < \frac{5}{3}$, $< \frac{5}{3} < \frac{3}{5}$ oder $< \frac{3}{5}$.

In Class IV und V werden je 5 Subclasses unterschieden, je nachdem Pyroxen + Olivin + Oxyderze : Fluorit + Kalzit + Apatit + Pyrit $< \frac{7}{1}$, $< \frac{7}{1} < \frac{5}{3}$ usw. und diese in je 5 Orders, je nachdem Pyroxen + Olivin: Summe oxydischer Erze $\frac{(P + O)}{M} < \frac{7}{1}$, $< \frac{7}{1} < \frac{5}{3}$ usw. Diese in je 5 Sections of Orders, je nach dem Verhältnis $\frac{P}{O}$. Diese in 5 Suborders, je nachdem wie Chromit + Magnetit + Hämatit : Ilmenit + Titanit + Perowskit + Rutil sich verhalten. Die 5 Rangs richten sich hier nach (Mg Fe) O + Ca O: K₂ O + Na O₂. Die 5 Sections of Rangs nach (Mg Fe) O: Ca O. Die 5 Subrangs nach dem Verhältnis Mg O: Fe O. Weiter gibt es in Class IV noch je 5 Grads nach dem Verhältnis Quarz: Feldspat und je 3 Subgrads nach dem Verhältnis K₂ O + Na₂ O: Ca O.

Die schematische Einteilung dieses Systems erinnert lebhaft an Linnées Pflanzensystem und wird wohl wie dieses, zwar eine Zeit lang klärenden Einfluß auf die Systematik ausüben, aber doch dazu da sein, bald wieder überwunden und durch ein wirklich natürliches System ersetzt zu werden.

In sehr einfacher, etwas radikaler Weise werden die Gesteinsanalysen nach der von Osann erdachten Methode durch 3 Werte charakterisiert. Osann berechnet aus den Analysen zunächst die Molekularquotienten (was natürlich auch bei der Normativberechnung nach Cross-Iddings¹⁾ zunächst ausgeführt werden muß). Seine 3 charakteristischen Werte a c f gewinnt er dann so, daß die Summe der Alkalien mit Äquivalenten Al₂ O₃ den Wert A darstellt. Den Rest des Al₂ O₃ mit äquivalentem Ca O (oder bei Tonerdeüberschuß alles Ca O mit äquivalentem Al₂ O₃) den Wert C ergibt. F ist dann die Summe der Molekularquotienten für Ca O (soweit es nicht an Al₂ O₃ gebunden ist) von Mg O, von Fe O und von dem verdoppelten Molekularquotienten von Fe₂ O₃. Letzterer wird verdoppelt, weil der Einfachheit halber alles Eisenoxyd als ein Oxydationsprodukt von Eisenoxydul nach der Formel 2 Fe O + O = Fe₂ O₃ aufgefaßt wird. Um die Werte A C F aller Analysen vergleichbar zu machen, wird ihre Summe auf 20 berechnet, d. h.

$$a = \frac{20 A}{A + C + F}$$

$$c = \frac{20 C}{A + C + F}$$

$$f = \frac{20 F}{A + C + F}$$

¹⁾ W. Cross, J. P. Iddings, L. V. Pirsson und H. S. Washington: Quantitative classification of igneous rocks. Chicago 1903.

und in einem gleichseitigen Dreieck, dessen Seiten in je 20 Teilen geteilt sind, graphisch dargestellt.¹⁾ Es ergibt sich dann auf dem Diagramm eine sehr übersichtliche Zusammenstellung des Basenverhältnisses aller Eruptivgesteine. Doch fallen alle Gesteine mit gleichen Basenverhältnis auf den gleichen Punkt ganz unabhängig von ihrem Kieselsäuregehalt. Deshalb fügt man noch das Verhältnis hinzu, in dem die Basen (Feldspat und Metasilikat als Grundlage gedacht), an Kieselsäure gebunden sind. Dies geschieht durch Berechnung des Verhältnisses

$$s = \frac{S}{6A + 2C + F},$$

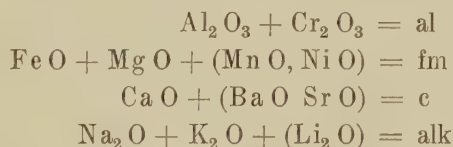
wobei S die Summe Molekularquotient aller Säuren ist $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$. Allenfalls kann man das Verhältnis der Molekularquotienten Na_2O zu K_2O noch nach der Formel

$$n = \frac{10 \text{ Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}$$

angeben. Mit a, c, f, s, n und der Angabe des eventuellen Tonerdeüberschusses sind die Gesteinsanalysen recht weitgehend und übersichtlich charakterisiert.

Viel genauer geht Niggli vor, der eine Darstellung der Analysen durch Symbole ausgearbeitet hat, die sich weit über das Gebiet der Eruptivgesteine hinaus auch auf Sedimente und kristalline Schiefer anwenden läßt.

Er berechnet zunächst natürlich die Molekularzahlen, rechnet $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{ FeO}$ um und summiert dann folgende Moleküle



dann wird $\text{al} + \text{f} + \text{c} + \text{alk} = 100$ gesetzt, also die 4 Basenprozentzahlen berechnet. Die Molekularwerte für SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , H_2O , CO_2 usw.

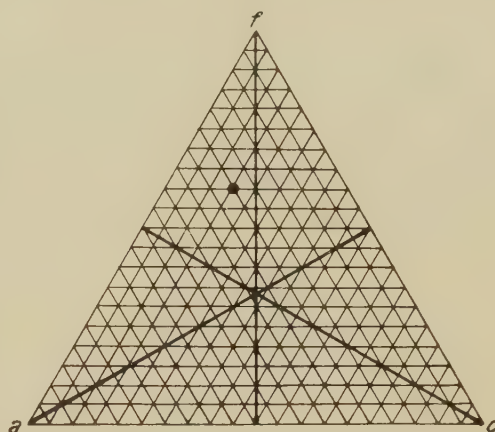


Abb. 5. „Osann'sches Dreieck“.

Mit Darstellung eines Gesteines von der Formel $a = 5$, $c = 3$, $f = 12$ ungefähr entsprechend dem Mittel der Eruptivgesteine nach Clarke.

¹⁾ Man legt, um stets ein einheitliches Bild zu haben, immer den Endpunkt a an das linke, den Endpunkt c an das rechte Ende der Dreiecksbasis, f an die Dreiecksspitze.

werden dann in die Verhältnissgrößen umgerechnet, die den al fm c und alk -Werten entsprechen etwa nach der Gleichung

Molekularzahl von Al_2O_3 : Molekularzahl von $SiO_2 = al : x \quad x = si$.

Man erhält so die Werte si ti zr p h co_2 so_3 cl_2 usw.

Des weiteren wird noch das Kaliverhältnis $k = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O + Li_2O}$

und das Magnesiaverhältnis $mg = \frac{MgO}{MgO + FeO + MnO}$

sowie endlich das Verhältnis c/fm bestimmt.

Man hat nun 8 Hauptgrößen si al fm c alk k mg c/fm , die sich an Zahl allerdings von den Analysenprozenten, aus denen sie berechnet sind SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , NaO , K_2O nicht unterscheiden, aber doch einen schnellen Überblick über deren Beziehungen zueinander, insbesondere die Molekularvornacht des einen oder anderen gestatten.

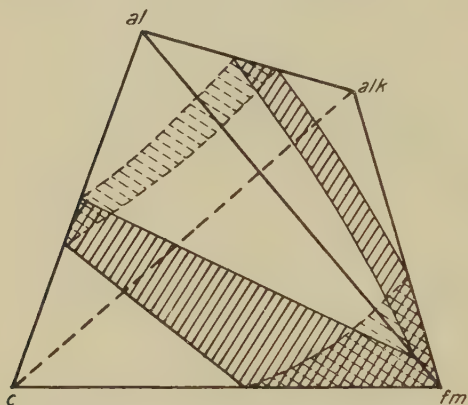


Abb. 7. Niggli's Tetraeder der 4 Basenwerte mit Angabe des Verbreitungs-Gebietes der Eruptivgesteine (aus Gründen größerer Anschaulichkeit ist im vorliegenden Fall der Punkt al vorn und alk hinten angenommen).

Das Verhältnis der 4 Basen läßt sich in einem Tetraeder als räumliches Diagramm darstellen und es zeigt sich, daß alle Eruptivgesteine auf einer quer durch das darstellende Tetraeder hindurchlaufenden breiten Platte liegen. Auf der einen Seite dieser Platte, auf der Seite der Ecke al , liegen die tonigen Rückstandssedimente, auf der anderen Seite, der Tetraederecke alk genähert, lie-

gen die Ausscheidungssedimente (Salze, Gips, Kalkstein usw.).

Eine Methode der „graphischen Berechnung“ von Analysen wurde durch G. Berg¹⁾ vorgeschlagen. Sie erlaubt es, sich ohne Rechnung durch eine einfache geometrische Zeichnung, Rechenschaft über die chemische Konstitution eines in der Bauschanalyse vorliegenden Gesteins zu geben. Die Bilder sind zugleich geeignet, dem Anfänger die Methode der Berechnung des normativen Mineralbestandes aus der Analyse klar zu machen, und geben ein übersichtliches einprägsames Bild, so daß man den Charakter des Gesteins aus der graphischen Analysendarstellung sofort erkennen kann. Die Mole-

¹⁾ Berg: Graphische Berechnung von Gesteinsanalysen, N. Jahrbuch für Min. 1913 II S. 155–182.

kularquotienten werden nicht berechnet, sondern die ihnen entsprechenden Längenwerte unmittelbar aus einem besonderen Maßstab entnommen. Die Figur eines quarzmonzonitischen Gesteines wird z. B. durch Abb. 7 ge-

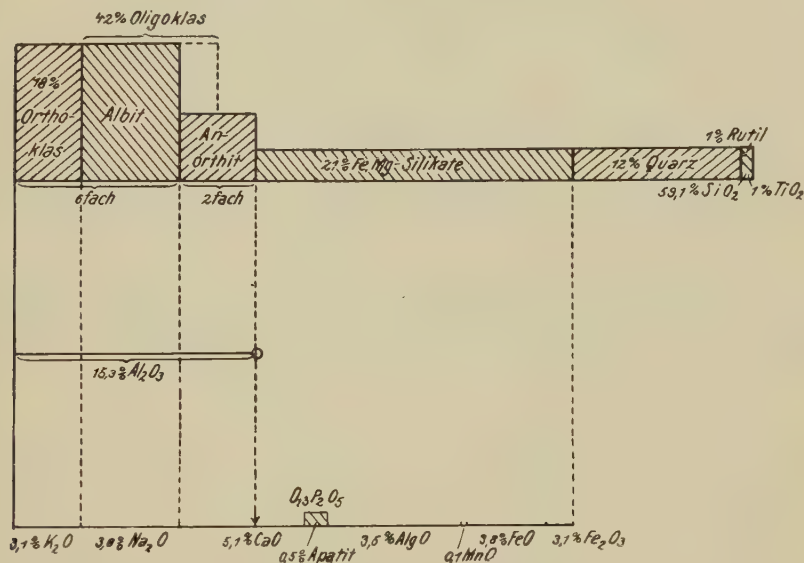


Abb. 7. K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO und Fe_2O_3 sind in der Basislinie nach Maßgabe der Molekularprocente aufgetragen, in der nächsten darüber liegenden Linie ist Al_2O_3 ebenso aufgetragen. Man sieht sofort, wieviel vom CaO für Anorthitbildung verbraucht wird und wieviel für die gefärbten Gemengteile übrig bleibt. In der obersten Linie wird der Wert der Molekularprocente von SiO_2 aufgetragen, jedoch über K_2O und Na_2O sechsfach ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$) und im Anorthitbereich doppelt. Die Länge, um die die Kieselsäurelinie die Basislinie überschreitet, ist „freie Kieselsäure“ (Quarz).

geben. Aus dieser Figur geht wohl ohne weiteres das Prinzip der Darstellungsweise hervor. Die Abb. 8 a und b geben ein Olivin-Enstatitgestein, ein Ge-

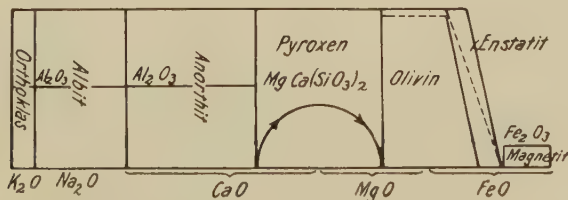


Abb. 8 a. Olivin-Enstatit-Gestein. Reicht die SiO_2 -linie nicht so weit als die Basislinie, so ist das Gestein ungesättigt an Kieselsäure. Metasilikat ist dann noch als $CaMg(SiO_3)_2$ vorhanden, der Rest des Magnesiums und des FeO , soweit es nicht mit Fe_2O_3 zu Magnetit gebunden ist, muß als Orthosilikat zugegen sein, das molekular halb so viel SiO_2 als $MgO + FeO$ bindet. Ist mehr Kieselsäure zugegen als zur Olivinbildung nötig ist, so ist neben Olivin Enstatit zu erwarten.

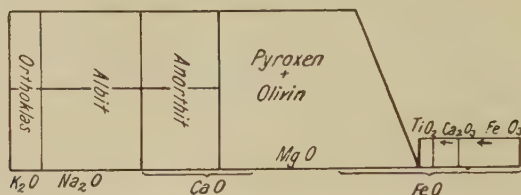


Abb. 8 b. Gestein mit Ilmenit, Chromit und Magnetit. In basischen Gesteinen sind die Molekularprozentlängen von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 rückläufig vom Ende von FeO aufzutragen. Der so gefundene zurückliegende Endpunkt ist maßgebend für die Konstitution der Teile von Pyroxen, Olivin, Enstatit usw.

stein mit verschiedenen Eisenerzen, die Abbildungen 9a bis 9c geben Gesteine mit Kieselsäuremangel und Tonerdeüberschuß, nämlich ein Nephelinstein mit reichlichem Zirkon, einen granatführenden Granit und einen spinellführenden Anorthosit wieder. Wie sich auch Ägirin, Sodalith, Nosean,

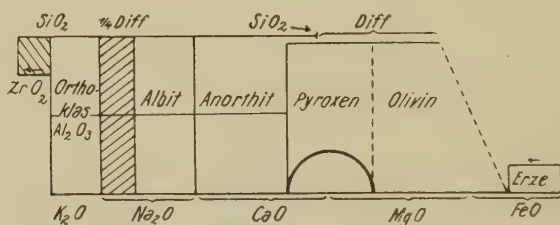


Abb. 9 a. Nephelinführendes Gestein mit Zirkon. ZrO_2 ist vor Auftragung des SiO_2 -wertes rückläufig an das Orthoklasfeld anzusetzen. Reicht SiO_2 nicht aus, um alles MgO und FeO in Pyroxen und Olivin zu binden, so muß außer Olivin noch ein anderes Kieselsäure sparendes Mineral zugegen sein. Der Kieselsäuremangel drückt sich als „kritische Differenz“ am Ende der SiO_2 -Linie aus. Ein Molekül Na_2O statt in Form von Albit in Form von Nephelin gebunden, spart 4 Moleküle SiO_2 . Also ist die Länge der Na_2O -Linie, die als Basis zu Nephelin gehört = $\frac{1}{4}$ kritische Differenz.

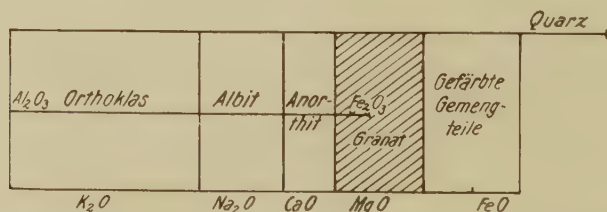


Abb. 9 b. Granatführender Granit. Ist wegen Tonerdeüberschuß Granat zugegen, so bindet ein Molekül Al_2O_3 3 Moleküle MgO bzw. FeO und 3 Moleküle SiO_2 , dann wird meist auch alles vorhandene Fe_2O_3 in den Granat eingehen. Die im Granat gebundene Länge der Basislinie ($\text{MgO} + \text{FeO}$) ist dann das dreifache der Strecke: Al_2O_3 -überschuß + Fe_2O_3 .

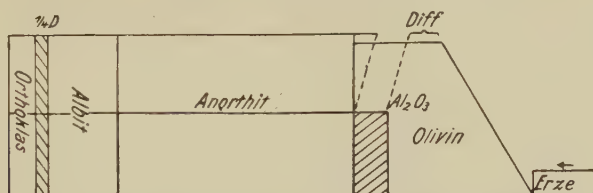


Abb. 9c. Ist, wie sehr oft in basischen Gesteinen, der Tonerdeüberschuß als Spinell zugegen, so ist von der „kritischen Differenz“, die sich aus der Pyroxen-Olivin-Konstruktion ergibt, erst die Länge des Überschusses an Al_2O_3 , abzuziehen, ehe man zur Ermittlung Kieselsäure sparender Mineralien übergeht, weil im Spinell 1 Al_2O_3 je 1 $(\text{Mg Fe})\text{O}$ ohne Kieselsäure absättigt.

Apatit, Fluorit, Calcit, Pyrit, Magnetkies in dies Analysenbild hineinkonstruieren lassen, muß in der Originalliteratur nachgelesen werden.

2. Die Vorgänge im Magma vor der Erstarrung.

Wir wissen noch sehr wenig über den chemischen Zustand der Magmen vor der Erstarrung. Natürlich sind sie im wesentlichen Lösungen geschmolzener Komponenten ineinander, so daß man keins als gelöst und keins als Lösungsmittel bezeichnen darf.

Die experimentelle Forschung versagt in den meisten Fällen, denn selbst, wenn es uns gelingt, Druck und Temperatur den natürlichen Verhältnissen anzupassen, fehlt doch, worauf besonders F. Rinne¹⁾ hinwies, die Weiträumigkeit der natürlichen Vorgänge, die ohne Zweifel auf die Möglichkeiten der Differentiation sehr erheblichen Einfluß hat. Man denke z. B. an die Differentiation durch Absinken des schweren Teiles beschränkt mischbarer Magmen, die in kleinen Räumen durch die Diffusion in ihrer Wirkung aufgehoben oder zumindest stark herabgesetzt werden muß.

Die Temperatur des uns zugänglichen Teiles vulkanischer Magmen, z. B. in Lavaströmen und Lavaseen beträgt 1000—1300°, Zahlen gleicher Größenordnung ergeben auch experimentelle Schmelzversuche, sowie die „geologischen Thermometer“. Enstatit kann sich z. B., wie wir experimentell feststellen können, nur unterhalb 1300° bilden. Gesteine, die ungeschmolzene Brocken von Kalkspat enthalten, können nicht über 1289° erhitzt gewesen sein. Genaue Zahlen über die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Eruptivgesteine veröffentlichte neuerdings Vogt²⁾

Dunit	ca. 1500° (gelegentlich bis 1601°
Andere Peridotite	1400°
Bytownitgestein	1475—1500°

¹⁾ F. Rinne: Bemerkungen zu den experimentellen Erfahrungen über das Fließen natürlicher Salze. Sitzber. Math. phys. Kl. Sächs. Akad. d. Wiss. v. 12. Jan. 1925.

²⁾ J. H. L. Vogt: Magmas and igneous ore deposits. Econ. Geol. 1926 S. 232.

Labradoritgestein . . .	1400—1450 ¹
Gabbro und Norit . . .	1250 ⁰
Diorit	1200 ⁰ g
Syenit	1100 ⁰
Gewöhnlicher Granit . . .	1000 ⁰
Pegmatit basischer Gesteine	800 ⁰
Eutekt. Rest norma- ler Granite	750—800 ⁰
Extreme Pegmatite . . .	600—625 ⁰ .

Über den Molekularzustand des Magmas sind in früherer Zeit verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. Rosenbusch¹⁾ geht in seiner sog. Kerntheorie von dem Gedanken aus, daß die verschiedenen Magmen durch Spaltung eines Urmagmas sich gebildet haben und daß diese Spaltung in der Weise vor sich ging, daß sich bestimmte „Kerne“ aussonderten, d. h. Moleküle, die aber von Rosenbusch ohne Sauerstoff als „Metallkerne“ geschrieben werden. Die beiden extremen, sozusagen polaren Kerne, sind der Alkalifeldspatkern $(\text{Na K})\text{AlSi}_2$ und der Peridotitkern R_2Si ($\text{R} = \text{Mg, Fe, Ca z T}$). Diese Kerne liegen uns in reinsten Form vor im Foyaitmagma (Eläolithsyenit) φ und in Peridotitmagma π . Der Alkalifeldspatkern hat die Fähigkeit und Neigung Si zu lösen und liefert dadurch die reingranitischen Magmen γ . Nun gibt es noch einen dritten Kern, den Anorthitkern $\text{Ca Al}_2\text{Si}_4$, der mit dem Alkalifeldspatkern Lösungen ergibt, die dann in dem Maße, wie sich der Anorthitkern beteiligt, auch den Peridotitkern in der Form R_2Si (Olivin) oder R Si (Pyroxen) in sich aufnehmen können. Dadurch entstehen die granitodioritischen Magmen δ und die Gabbromagmen ψ . Aus dem Kern $(\text{Na K})\text{AlSi}_2$ entsteht direkt oder durch Abspaltung oder Aufnahme von Si der Leuzit K AlSi_2 , der Nephelin Na AlSi , der Orthoklas K AlSi_3 , der Albit Na AlSi_3 und das „Glimmermolekül“ K AlSi sowie die Alkalipyroxene (Na FeSi_2) , in denen Al durch Fe vertreten ist. Als wahrscheinlich nimmt Rosenbusch noch einen Kern $\text{R Al}_2\text{Si}$ an, der in die tonerhaltigen Pyroxene eintritt. Magmen, die diesen Kern enthalten, der nur dann auftritt, wenn mehr Al vorhanden ist als im Kern $(\text{Na K})\text{AlSi}_2$ und im Kern Ca AlSi_4 gebunden werden kann, bezeichnet Rosenbusch als theralithische Magmen ϑ .

Aus den granitischen und dioritischen Magmen kann sich durch sekundäre Spaltung abermals der Kern $(\text{Na K})\text{AlSi}_3$ hier natürlich nur in seiner kieselsäurereichsten Form als eigentlichen Alkalifeldspat abscheiden. Er bildet dann die aplitischen Ganggesteine, deren Abspaltung als Gegenpol

¹⁾ H. Rosenbusch: Über die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Tscherm. Mitt. 1890 S. 144—178.

eine Abspaltung von entsprechenden Mengen des Kernes R_2Si und RSi bedingt, die uns in den lamprophyrischen Ganggesteinen vorliegen.

Die Rosenbuschsche Kerntheorie ist jetzt von der weit überwiegenden Mehrzahl der Forscher verlassen, sie bietet aber bedeutendes historisches Interesse, insofern sie den Ausgangspunkt für die rationelle Verrechnung der Analysen, wie wir sie S. 62 bis 64 schilderten, gegeben hat.

Lange Zeit herrschte auch die Ansicht von Iddings, daß das Magma sozusagen ein Chaos aller darin vorhandenen freien Oxyde sei, die erst im Augenblick der Kristallisation zu Verbindungen (zumeist Silikaten und Alumosilikaten) zusammenträten.

Das Studium verdünnter wässriger Lösungen hat uns das Guldberg-Waagesche Gesetz der chemischen Massenwirkung enthüllt. Es besagt: Beim Verlauf einer umkehrbaren chemischen Reaktion von der Form $A + B = C + D$ ist die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge proportional der Massenkonzentration der reagierenden Stoffe. Es findet nämlich in einem solchen System die Reaktion gleichzeitig nach beiden Richtungen statt, nur heben sich die Bildung und Rückbildung in ihren Wirkungen gegenseitig auf und nur die Differenz beider tritt in die Erscheinung. Da aber natürlich die Reaktionsgeschwindigkeiten von Druck und Temperatur abhängen und zwar für Bildung und Rückbildung in verschiedenem Maße, so stellt sich für jeden Druck und jede Temperatur ein anderes Gleichgewicht ein. Ein solches Gleichgewicht innerhalb einer einzigen Phase (alle 4 Komponenten sind als mischbare Flüssigkeiten resp. Lösungskomponenten aufgefaßt), nennt man ein homogenes Gleichgewicht. Der mathematische Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes lautet für diesen Fall

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_C \cdot C_D} = K,$$

wobei C_A C_B C_C C_D die im System vorhandenen Konzentrationen von A B C D sind und K eine Konstante darstellt, deren Größe jeweils von Druck und Temperatur bestimmt wird. Wird die Konzentration eines der Stoffe geändert, so müssen sich automatisch die Konzentrationen der anderen, Druck und Temperatur als gleichbleibend vorausgesetzt, mitändern.

Auf Magmen ist allerdings das Massenwirkungsgesetz nicht ohne Einschränkung anwendbar, denn es gilt streng genommen nur für verdünnte Lösungen, während das Magma als eine konzentrierte Lösung der einzelnen Stoffe aufzufassen ist. Immerhin wird es in erster Annäherung auch für Magmen Gültigkeit haben.

Die Konstitution des Magmas ist nun im allgemeinen so, daß die bei der Erstarrung auskristallisierenden Stoffe erst im letzten Druck-Temperatur-Intervall vor ihrer Ausscheidung durch Wechselreaktion anderer Stoffe entstehen, daß diese Wechselreaktionen aber nach dem Gesetz der Massen-

wirkung in homogenen Systemen geregelt sind. Doch müssen beträchtliche Bewegungen der Magmenteile durch Diffusion und Gravitation auch innerhalb des Intervalles noch möglich gewesen sein, wie uns das Vorkommen von Eruptivgesteinen, die nur aus einem Mineral bestehen, beweist (z. B. Peridotit, Anorthosit usw.). Solche monomineralischen Magmen müssen sich erst nach der Bildung, aber vor der Erstarrung, des auskristallisierenden Moleküles von der Gesamtmasse durch Differentiation getrennt haben.

Niggli¹⁾ hat Untersuchungen darüber angestellt, welche Komponenten für die Zusammensetzung des Magmas vor der letzten chemischen Umsetzung in die auskristallisierenden Stoffe wahrscheinlich in Frage kommen. Er nimmt folgende „Bruttokomponenten“ an:

K Al Si O_4 (hypothetischer Kalinephelin), Na Al Si O_4 Nephelin, H Al Si O_4 „Glimmermolekül“, $\text{Ca Al}_2 \text{ Si O}_6$ Tschermaks Molekül (in $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ haltigen Pyroxenen angenommen). $\text{Na}_4 \text{ Si O}_4$ Natriumorthosilikat, $\text{K}_4 \text{ Si O}_4$ Kaliumorthosilikat, $\text{Ca}_2 \text{ Si O}_4$ Calciumorthosilikat, $\text{Fe}_2 \text{ Si O}_4$ Eisenorthosilikat (Fayalit), $\text{Mg}_2 \text{ Si O}_4$ Magnesiumorthosilikat (Forsterit), Si O_2 Quarz, $\text{H}_2 \text{ O}$ Wasser, O Sauerstoff, $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$, Magnetit, Mg Al O_4 Spinell.

Diese Moleküle nun kommen teilweise als solche zur Ausscheidung (Magnetit, Nephelin, Spinell, Quarz), meist jedoch scheiden sich Doppelsalze (Olivin = Fayalit + Forsterit) aus, oder es bilden sich additive Verbindungen, z. B. Biotit $(\text{K H}) \text{ Mg}_2 \text{ Al} (\text{Si O}_4)_2 = \text{Olivin} + \text{Glimmermolekül}$. Zumeist besteht die additive Verbindung in einer Angliederung von Kieselsäure (von Niggli nicht sehr glücklich als Silifizierung bezeichnet), z. B.

$\text{K Al Si O}_4 + \text{Si O}_2 = \text{K Al Si O}_4 \text{ Si O}_2$ (Leuzit, meist $\text{K}_2 \text{ O Al}_2 \text{ O}_3 4 \text{ Si O}_2$ geschrieben),

$\text{K Al Si O}_4 + 2 \text{ Si O}_2 = \text{K Al Si O}_4 \text{ Si O}_2 \text{ Si O}_2$ (Orthoklas, meist $\text{K}_2 \text{ O Al}_2 \text{ O}_3 6 \text{ Si O}_2$ geschrieben)

$\text{Mg}_2 \text{ Si O}_4 + \text{Si O}_2 = 2 \text{ Mg Si O}_3$ (Klinoenstatit)

$\text{Ca Al}_2 \text{ Si O}_6 + \text{Si O}_2 = \text{Ca Al}_2 \text{ Si O}_6 \text{ Si O}_2$ (Anorthit, meist $\text{Ca O Al}_2 \text{ O}_3 2 \text{ Si O}_2$ geschrieben).

Die Bildung der kieselsäurereichen Gesteinskomponenten erfolgt wahrscheinlich staffelweise. Z. B. wird sich offenbar Orthoklasmolekül nicht direkt aus Kalinephelinmolekül bilden, sondern über die Zwischenstufe des Leuzitmoleküls, da Orthoklas bei 1170° inkongruent²⁾, d. h. unter Zersetzung und zwar unter Spaltung in Leuzit und Si O_2 schmilzt.

Wesentlich andere Hypothesen über den Zustand des Magmas vor der Erstarrung hat in neuerer Zeit Campbell³⁾ aufgestellt. Er widerspricht der Annahme, daß im flüssigen Magma Wasser als solches vorhanden sei, nimmt vielmehr an, daß das Magma eine Mischung komplexer wasserhaltiger Silikate sei. Im Gegensatz zu Niggli nimmt er also nicht verhältnismäßig einfache, sondern gerade sehr komplizierte Moleküle im Magma an. Die Er-

¹⁾ P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie. Berlin 1920.

²⁾ Vgl. W. Eitel: Phys. Chem. Mineralogie „Forschungsberichte“ Bd. XIII.

³⁾ J. M. Campbell: Genesis of Igneous Ore Deposits. Econ. Geol. 1925 S. 491.

starrung ist dann verbunden mit einer Umsetzung („breaking up“) dieser komplexen Silikate, wobei im Restmagma Hydroxylgruppen und Kieselsäure angesammelt werden, so daß das Magma immer kieselsäurereicher wird. Erst bei der Kristallisation des Quarzes entsteht wirkliches Wasser im Magma. Diese Anschauungen sind natürlich rein hypothetisch, aber immerhin recht beachtenswert.

Campbell nimmt auch an, daß die Schwermetalle im Magma als komplexe Silikat-Sulfid-Moleküle, etwa von der Art des Lasurites, enthalten seien und berührt sich hierin mit den von Schwantke geäußerten, später zu besprechenden Anschauungen über den Unterschied zwischen Alkalimagmen und Alkalikalkmagmen.

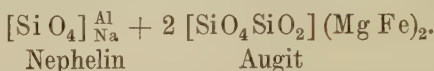
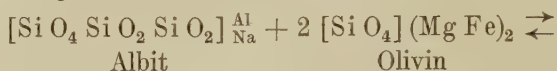
Eine vermittelnde Stellung in den Anschauungen über die Natur des Magmas nimmt Vogt¹⁾ ein, der zwar auch das Vorhandensein komplexer Moleküle im Magma voraussetzt, aber im wesentlichen nur solche von hochwasserstoffhaltiger Kieselsäure $\text{H}_2\text{SiO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$, eine Brücke zu den im 2. Abschnitt zu besprechenden Ansichten von Niggli, daß die flüchtigen Bestandteile im Magma nicht „okkludiert“, sondern chemisch gebunden sind.

Sehr wichtige Aufschlüsse über die Konstitution des Magmen geben uns die interessanten Verhältnisse der „Heteromorphie“ der Gesteine, die in neuerer Zeit namentlich von P. Niggli²⁾ ausführlich behandelt worden sind. Sie zeigen uns physikalisch-chemische Gleichgewichte zwischen Molekülgruppen, von denen je nach den Verhältnissen die eine oder die andere zur Auskristallisation gelangt, also im letzten Augenblick vor der Erstarrung zugegen gewesen sein muss, aber vor dem Eintritt der entscheidenden physikalischen Verhältnisse noch nicht bestanden haben kann. Heteromorphe Gesteine sind solche, die bei gleicher quantitativer chemischer Zusammensetzung, also gleicher „Norm“ im Sinne des quantitativen Systems der Gesteine in zwei verschiedenen Mineralzusammensetzungen („Modus“) in der Natur gefunden werden. Ein einfacher, von Niggli beschriebener Fall ist z. B. folgender: Ein Gestein mit Kieselsäuremangel ersetzt diesen durch reichliche Beteiligung von Olivin statt oder neben Augit, wobei für den Feldspat genug Kieselsäure übrig bleibt, um als Albit (oder Orthoklas) auszukristallisieren. Ein andres Mal ist reichliche Beteiligung von Augit statt oder neben Olivin festzustellen, wobei die farblosen Gemengteile den Kieselsäuremangel durch Bildung von Feldspatvertretern Nephelin oder Leuzit auf sich nehmen müssen (vgl. S. 65). Es ist dies nur dadurch zu erklären, daß sich im Magma vor der Erstarrung die Moleküle einmal von Olivin und Albit, das andere Mal von Nephelin und Augit, je nach den Drucktemperaturverhältnissen bilden, um dann bei der Erstarrung als Kri-

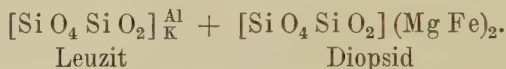
¹⁾ J. H. L. Vogt: Magma and igneous Ore Deposits. Econ. Geol. 1926 S. 231.

²⁾ P. Niggli: Homogeneous equilibria in magmatic melts and their bearing on the processes of igneous rockformation. Transact. Faraday Soc. Nr. 60 (1925).

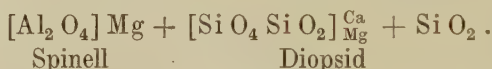
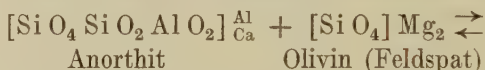
stalle sich auszuscheiden. Es besteht also ein von Druck und Temperatur abhängiges Gleichgewicht der Formel



Analog wäre für Orthoklas statt Leuzit (ein Fall, der wohl in der Natur noch nicht beobachtet ist)



In ähnlicher Weise kann auch Spinell als Kieselsäure sparendes Mineral auftreten, wobei sogar noch ein Kieselsäurerest als Erfolg der Ersparnis auftreten kann. Niggli beschrieb folgende Gleichgewichtsformel.

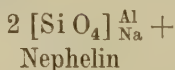


Sehr interessante Gesteinsheteromorphien hat neuerdings E. Lehmann¹⁾ vom Nordende des Nyassa beschrieben. Es treten dort melanokrate Gesteine von gleicher Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedenem Mineralbestand auf. Er nennt sie Essexitbasalt und Atlantit. Der erstere ist charakterisiert durch Feldspat und Olivin, der letztere durch Nephelin und Augit. Die Gleichgewichtsformel lautet

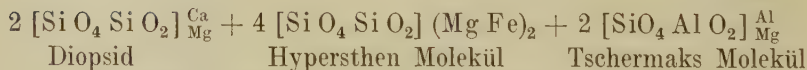
Essexitbasalt



Feldspat



Atlantit



Augit

⁵⁾ E. Lehmann: Das Vulkangebiet am Nordende des Nyassa. Ztschr. f. Vulkanologie, Ergänzungsband IV (1924).

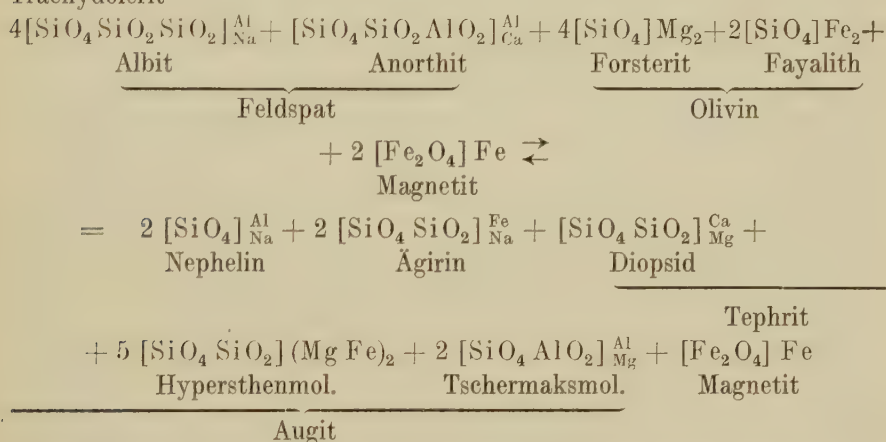
Ders.: Über magmatische Reaktionen. Neues Jb. f. Min. usw. Beil.-Bd. 54. A. S. 165ff.

Das Tschermaksche Molekül ist dasjenige, das in vielen Augiten (und mehr noch in den Hornblenden) den Al-gehalt bedingt.

Im Grunde genommen ist es zwischen Essexitbasalt und Atlantit dasselbe Gleichgewicht, wie es schon Niggli zwischen olivinführenden und spinellführenden Gesteinen aufstellte, nur daß hier statt Spinell und freier Kieselsäure das Tschermaksche Molekül, also $[\text{SiO}_4 \text{AlO}_2]_{\text{Mg}}^{\text{Al}}$ statt $[\text{Al}_2 \text{O}_4] \text{Mg} + \text{SiO}_2$ auftritt.

Wesentlich komplizierter noch sind die Beziehungen zwischen dem leukokrateren Heteromorphiepaar Trachydolerit~Tephrit. Neben dem Nephelin als Feldspatvertreter tritt hier als kieselsäuresparend der Ägirin auf. Beide zusammen nehmen im Tephrit den Kieselsäuremangel auf sich, der im Trachydolerit durch Olivin gekennzeichnet wird. Die Gleichgewichtsformel lautet nach Lehmann

Trachydolerit



Der Ägirin als Eisenaugit nimmt also einen Teil des Erzes in sich auf.

In der Natur sind nun diese Reaktionen nicht bis zum Ende verlaufen, sondern wir finden natürlich im Essexitbasalt und Trachydolerit bereits einen beträchtlichen Augitgehalt und Nephelinge halt neben dem Olivin und im Atlantit und Tephrit noch viel Feldspat neben dem Nephelin. Im Atlantit bleibt auch ein beträchtlicher Gehalt an Olivin erhalten. Diese Verhältnisse werden am besten erklärt durch folgende aus den Analysen von E. Lehmann errechneten Mineralassoziationen:

	Trachydolerit	Tephrit	Essexitbasalt	Atlantit
Or	14,64	17,92	6,80	8,00
Ab	19,92	4,64	11,52	8,64
An	17,64	6,96	26,84	12,96
Nephelin . . .	9,76	18,24	5,88	11,24

	Trachydolerit	Tephrit	Essexitbasalt	Atlantit
Ägirin	—	8,46	—	—
Augit (Hornbl.)	30,98	36,86	26,69	44,34
Olivin	1,20	0,60	15,63	7,50
Erz	4,30	3,80	5,40	5,50
Apatit	2,36	2,52	1,28	1,84

Besonders interessant ist die Änderung der Feldspatzusammensetzung, die stets auf eine relative Anreicherung des Kaligehaltes hinauskommt. Im Tephrit hat gegen den Trachydolerit das Erz sehr merklich abgenommen, weil viel Fe in den Ägirin also Alkali-Eisen-Pyroxen eingegangen ist, in der Heteromorphie Essexitbasalt~Atlantit bleibt seine Menge konstant.

Für die Differentiation eines Magmas in chemisch verschiedene Teilmagmen können verschiedene Ursachen in Frage kommen.

Einen einfachen Fall magmatischer Differentiation kennen wir aus der technischen Praxis. Es ist die Trennung nicht mischbarer Schmelzen durch Gravitation. Die Trennung des Eisens von der Schlacke im Hochofen, sowie die Trennung von Schlacke, Stein und Regulus beim Sulfidschmelzen, ist ein sehr einfacher Fall dieser Art. Ob er in der Natur in derjenigen Vollkommenheit, den uns die Technik zeigt, möglich ist, muß aber bezweifelt werden. In der Tat sind sulfidische und silikatische Schmelzen schon bei einer Temperatur, die noch weit oberhalb des Schmelzpunktes der schwerer schmelzbaren Silikatschmelze liegt, nicht mehr mischbar. Es ist aber in der Natur kein Fall bekannt, in dem sich ein kompaktes Sulfidmagma am Boden einer magmatischen Intrusivmasse abgesetzt hat. Oft, wenn auch keinesfalls immer, findet man allerdings das Sulfid zuunterst angereichert, aber fast stets sind hier nur von Sulfiden mehr oder weniger stark durchsetzte hochbasische Silikatgesteine vorhanden, und immer sind in diesen Teilen die Sulfide anscheinend erst nach der Erstarrung der Silikate eingewandert. Die Erklärung liegt wahrscheinlich darin, daß die Sulfide im Schwefel einen „leichtflüchtigen“ Bestandteil haben, der, wie wir im 3. Teil sehen werden, bei einer Temperatur, die nahe oberhalb seiner Erstarrung, aber weit unterhalb der Erstarrung der umgebenden Silikate liegt, ein Maximum seiner inneren Dampfspannung erreicht. In diesem Temperaturintervall erreicht dann die vorher vielleicht ganz oder doch in größeren Partien angesammelte Sulfidschmelze eigene Expansions- und Intrusionskraft und dringt mit großer metasomatischer Kraft in die noch heißen Teile des umgebenden Silikatgesteins vor, so ihre eigene, eben erst erworbene kompaktere Lokalisation selbst wieder zerstörend.

Im allgemeinen wird die Differentiation von Silikatschmelzen im völlig liquiden Zustand keine große Rolle spielen, denn das Experiment lehrt, daß

Silikatschmelzen meist in allen Verhältnissen mischbar sind. Dem scheint das häufige Auftreten von Schlierenbildungen in allen Eruptivgesteinen zu widersprechen. Wir müssen indessen bedenken, daß der Mischbarkeit differenter Silikatmagmen die Viskosität entgegenarbeitet. Die Viskosität ist wie jede Reibung eine Größe, die immer nur mit negativem Werte auftritt. Dort wo tatsächlich eine Entmischung in 2 verschiedenen Schmelzen vor sich geht, wirkt sie der Trennung der beiden flüssigen Phasen mit einander entgegen und bewirkt, daß die Entmischung nicht zu zwei getrennten Magmenkörpern, sondern zu einer Durchmischung (Emulsion) der beiden Magmen führt. Dort aber, wo zwei zwar mischbare, aber durch anderen Prozeß bereits getrennte Magmen miteinander in Berührung treten, wirkt sie der Mischbarkeit entgegen und läßt „Schlieren“ entstehen, die ohne scharfe Grenzen zu behalten, doch räumlich getrennte Gebilde bleiben. Die Mehrzahl der Schlieren wird daher immer durch magmatische Nachschübe in ein anderes zusammengesetztes, noch nicht erstarrtes Magma zu erklären sein, sehr oft aber auch durch Einschmelzung von Fremdkörpern, deren Einschmelzungsprodukte, da die Viskosität der Diffusion und Konvektion entgegenarbeitet, nicht im Magma gleichmäßig verteilt werden konnten.

Eine andere Art der Differentiation ist die gravitative Kristallisationsdifferentiation. Auch sie setzt die Wirkung der Schwerkraft voraus, aber nicht in der Form, daß eine schwerere Schmelze in einer leichteren zu Boden sinkt, wie wir dies bei der Differentiation der Erzmagmen annehmen müssen, sondern dadurch, daß die zuerst ausgeschiedenen Kristalle in ihren Restmagmen zu Boden sinken, wodurch dann die oberen Teile nach der Erstarrung ein ganz anderes Gestein ergeben, als das Magma ohne diese Differentiation gehabt haben würde, während die unteren Teile unverhältnismäßig reich an der untergesunkenen Kristallart sein werden. Bowen¹⁾ hat solche gravitative Kristalldifferentiationen experimentell im Kleinen nachgeahmt. Sie werden aber in der Weiträumigkeit großer Magmenreservoirs viel vollkommener auftreten können. Schweig²⁾ nimmt wohl ganz mit Recht an, daß in vielen Fällen die in die Tiefe absinkenden Kristalle, die sich natürlich in den oberen, zuerst abkühlenden Teilen des Magmas zu einer Zeit bilden, in der die unteren noch nicht die Erstarrungstemperatur erreicht haben, während des Absinkens wieder schmelzen werden. Es können sich dann tatsächlich zwei verschiedene Magmenzonen herausbilden, die zwar theoretisch mischbar sind, aber durch die Viskosität an der Wiedervermischung gehemmt werden. Da die kieselsäurearmen dunklen Gemengteile zuerst ausgeschieden werden, so wird das in der Tiefe sich ansammelnde Magma

¹⁾ Bowen: American Journ. of Science 39 (1921) 295.

²⁾ Schweig, Untersuchungen über die Differentiation der Magmen. N. Jahrb. für Min. usw. Beil.-Bd. 17 (1903) S. 516.

stets basischer sein als das in der Höhe sich ansammelnde. Bei gelegentlichen Durchbewegungen des Gesamtmagmaherdes entstehen dann basische Schlieren. Wenn die oberen Teile schon erstarrt sind und in Spalten auseinander reißen, dringt aus der Tiefe das basische Magma als basische Ganggefolgschaft empor und wenn das normale Magma und das basische Differentiationsprodukt ungefähr zugleich in die Spalten des umgebenden Nebengesteins eindringen, ist reichlich Gelegenheit zur Bildung „gemischter Gänge“ geboten.

Der Intrusionszyklus, den wir häufig wieder finden: a) Erst basische Magmen, b) saure Intrusion, zuletzt c) basische Ganggefolgschaft ist wohl in vielen Fällen so zu erklären, daß a das Stammagma darstellt, b die daraus nach Absinken der Erstkristallisationen entstandene Oberschicht, c die entsprechend gebildete Unterschicht. Auch in Vulkangebieten können wir öfters einen ähnlichen Zyklus der Effusionen feststellen: Erst ziemlich basische Magmen, allmählich immer saurere Gesteine und als letztes noch eine sehr basische Schlußeffusion.

L. Milch¹⁾ hat sich sehr eingehend mit dem Problem der Differentiation der Eruptivgesteine beschäftigt und besonders den Chemismus der basischen Differentiationsprodukte erforscht. Über die Ursache der Differentiation, besonders der basischen Ganggesteine granitischer Magmen äußert er sich allerdings weniger, denn wir wissen ja nur, daß die Abspaltung in der Tiefe der Granitmassen stattfindet, weil die basischen Ganggesteine in Spalten der uns bekannten Teile der Eruptivmassen emporgedrungen sind. Mit den Forschungen über die Ursachen der Abspaltung der basischen Ganggesteine begeben wir uns also unter allen Umständen ins hypothetische Gebiet. Jedenfalls dürfen wir nicht erwarten, wie dies früher öfters angenommen wurde, daß zwischen den basischen und den sauren Spaltungsprodukten in einem beschränkten Magmabereich eine gegenseitige Abhängigkeit des Magmenverhältnisses besteht. Höchstens kann sie für die Gesamtheit eines großen Intrusivmassives bestehen und auch dann nur, wenn wir nicht nur die Ganggesteine in Rechnung setzen, sondern auch die sauren Schlieren, die sich gewöhnlich in der Höhe des Massives ansammeln und die basischen Gesteine, die sich in den unteren Teilen anreichern.

Milch²⁾ nimmt an, daß die Spaltung des granitischen Magmas nicht bipolar in Lamprophyre und Aplite erfolgt, sondern daß sie in den verschiedensten Richtungen vor sich gehen kann:

¹⁾ L. Milch: Über das Problem der Differentiation der Erstarrungsgesteine. Geol. Rundschau Bd. XV S. 318—341.

²⁾ L. Milch: „Über malchitische Spaltung und ihre Bedeutung für die Systematik diaschister Ganggesteine granitodioritischer Magmen.“ Zentralbl. für Mineralogie 1919 S. 133—146.

rein lamprophyrisch durch Vorwalten der Eisenmagnesiumsilikate,
 rein malchitisch durch Vorwalten des Plagioklases über den Orthoklas,
 rein durbachitisch durch Vorwalten des Orthoklases über den Plagioklas.

Mittelprodukte sind melanokrat-durbachitische und durbachitolamprophyrische Gesteine zwischen Durbachit und Lamprophyr im engeren Sinne und malchitolamprophyrische und melanokrat-malchitische Gesteine zwischen Lamprophyr und Malchit (vgl. Abb. 10). Die leukokrat durbachitischen und leukokratmalchitischen Gesteine bilden die Übergänge zu den aplitischen Spaltungsprodukten, erstere zu den orthoklasreichen, die letz-

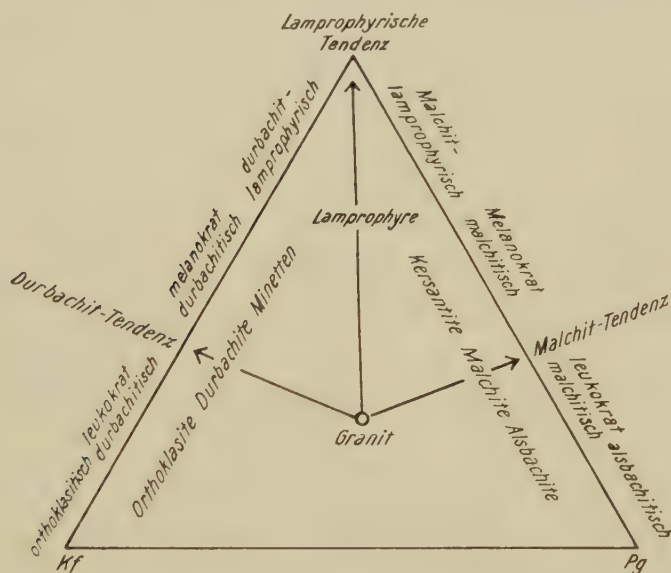


Abb. 10. Übersicht der diachisten Ganggesteine nach Milch.

Kf = Kalifeldspat

Pg = Plagioklas

Fb = Farbige Gemengteile

teren zu den plagioklasreichen. Zu den malchitischen Zwischenprodukten (also mit viel basischen Gemengteilen und Plagioklas) gehören die Kersantite, zu den durbachitischen (mit viel basischen Gemengteilen und Orthoklas) die Minetten. Leukokrate Malchite sind die Alsbachite, leukokrate Durbachite führen zu den Apliten im engeren Sinne. Die unvollkommen gespaltenen, dem Stammagma nahestehenden Gänge sind meist als Granitporphyr entwickelt und können (wie z. B. im Riesengebirge) zu den malchitischen Gesteinen gelegentlich aber auch zu den durbachitischen oder, aplitischen Spaltungsprodukten hinneigen.

Etwas anders sieht J.H.L. Vogt¹⁾ den Chemismus der Magmendifferen-

¹⁾ J. H. L. Vogt: Über anchi-monomineralische und anchi-eutektische Eruptivgesteine. Norsk Geol. Tidsskrift I Heft 2 1905.

tiation an. Er legt vor allem Wert darauf, daß viele Ganggesteine und sonstige Differentiationsprodukte eine deutliche Hinneigung zeigen, eines der im normalen Gestein des Gesamtmagmas ausgeschiedenen Mineralien allein oder doch in überwiegendem Maße zu enthalten. Dem Olivinmineral entsprechen die Peridotite, dem Pyroxenmineral die Pyroxenite, dem Magnetit die magmatischen Magneteisenerzmassen, dem Magnetkies die Nickelmagnetkiesausscheidungen, dem Anorthit die Anorthosite. Er nennt diese Differentiationsprodukte anchimonomineralische Spaltungen, die kieselsäurereichen Mineralien sind nicht imstande, monomineralische Differentiationsprodukte zu bilden, sondern so, wie wir in der Natur zuletzt ein sog. Eutektikum sich ausscheiden sehen (siehe später), bilden sie Gesteine, die infolge Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Mischung eine besonders leichtschmelzende Restschmelze darstellen. Solche den anchimonomineralischen Spaltungsprodukten in gewissem Sinne polar gegenüberstehende nennt Vogt anchieutektische Spaltungsgesteine. Er zeigt neuerdings¹⁾, daß in zum anchimonomineralischen Typ hinneigenden basischen Magmen die Olivine, Pyroxene, Hornblenden und Glimmer magnesiareich sind, die Feldspäte anorthitreich. Die Pyroxene der granitischen Restmagmen d. h. mehr anchieutektischen Typen, sind eisenreich (der gesamte Eisengehalt der basischen Gesteine ist natürlich viel höher als derjenige der sauren, weil sie prozentualer viel mehr von dem allerdings eisenärmeren farbigen Gemengteilen enthalten). Bemerkenswert ist, daß Nickel sich in den basischen Gesteinen, also mit dem Magnesium, Mangan sich in den sauren, also mit dem Eisen anreichert.

Die Vogtschen Theorien geben leider wenig Auskunft über die Ursache der von ihm aufgezeigten chemischen Gesetzmäßigkeiten. Vogt legt den Hauptwert auf gravitative Kristallisationsdifferentiation. Das setzt aber voraus, daß nicht nur die Eisenmagnesiumsilikate und Erze, sondern auch die anorthitreichen Feldspäte befähigt sind, im Magma abzusinken, ein Vorgang, der nicht sehr wahrscheinlich ist. Zweierlei allerdings spricht dafür, daß die Differentiation der Anorthosite ein Vorgang ist, der demjenigen der monomineralischen Magmen gefärbter Gemengteile ganz nahe steht: Erstens ist dies das gänzliche Fehlen von Turmalin oder anderen pneumatolytischen Mineralien in den Anorthositen, das uns beweist, daß die Anorthosite ganz anderer Entstehung sind als die pegmatitartigen Orthoklas- und Albitgesteine. Zweitens ist es aber auch bemerkenswert, daß man z. B. in dem neuerdings sehr genau durchforschten Eruptivgesteinsgebiet des Buschveldes in Transvaal die Anorthosite in den unteren Teilen des Massives zusammen mit den Pyroxeniten in horizontalen schichtähnlichen Schlieren findet. Sollte vielleicht die malchitische Spaltung Milchs eine anorthositische

¹⁾ J. H. L. Vogt: The physical chemistry of the magmatic differentiation of igneous rocks. Videnskapselskaps Skr. Nr. 15, Kristiania 1924.

Spaltung im Sinne Vogts sein, die durch Mischung mit pyroxenitischem Magma verschleiert, durch Wiedereinschmelzung aus dem Nebengestein beim Aufstieg in den Spalten vielleicht auch abgeschwächt ist?

Eine andere Möglichkeit magmatischer Differentiation ist die Abquetschung der magmatischen Endlaugen. In der Tat ist diese leicht verständlich. Wenn ein Magma während der Kristallisation von tektonischem Druck betroffen wird, so daß es seine äußere Umgrenzungsform ändern muß, so werden sich die noch flüssigen Teile der Bewegung leichter fügen als die schon festen, d. h. das Restmagma wird aus dem bestehenden Kristallbrei sozusagen herausgequetscht. Es füllt die entlegenen und meist die oberen Teile des durch den Druck deformierten Magmareservoirs. Der restierende Kristallbrei wird Paralleltextur annehmen, wobei die zwischen den Kristallen liegende Restlösung das Bindemittel und zugleich ein kräftiges Agens für nachfolgende Umkristallisation ergibt. Es könnten also auf diesem Wege Gneise entstehen, während die Restmagmen anderwärts als besonders saure Granite erstarren.

Es wäre jedoch falsch, nun etwa alle Gneisbildungen in solcher Weise erklären zu wollen und als das Restmagma etwa die jüngeren in der Nähe des Gneises meist aufsetzenden diskordanten ungestreckten, Granits anzusehen. Es würde dies ja, da zuerst die dunklen Gemengteile erstarren, voraussetzen, daß immer die Gneise wesentlich basischere Magmen darstellen als die daneben auftretenden ungestreckten Granite, was keineswegs immer, sondern nur ausnahmsweise der Fall ist.

Die Entstehung des Unterschiedes zwischen Alkalimagmen und Alkalikalkmagmen und die Ursache ihrer örtlichen Trennung in „Gesteinsprovinzen“ ist noch nicht geklärt.

Schwantke¹⁾ nimmt an, daß die Alkalimagmen solche sind, die wenig Gelegenheit gehabt haben, ihre leichtflüchtigen Bestandteile abzugeben, wobei stets auch bedeutende Mengen von Alkali ins Nebengestein abwandern, Alkalimengen, die hier also im Gestein verblieben sind. Eine Stütze seiner Ansicht sieht er in dem Vorkommen von komplexen Silikaten mit Gehalt an S, Cl oder SO_3 (Hauyn, Nosean, Sodalith) in den Alkalimagmen.

Anders stellt sich Hommel²⁾ die Entstehung der Alkalimagmen vor. Er nimmt an, daß die erste Silikatausscheidung im Magma immer Olivin, die nächste Pyroxen sei (in Übereinstimmung mit Niggli's Anschauungen von der zunehmenden Silifizierung im Laufe der Erstarrung). Zumeist sinkt der Olivin nach der Tiefe des Massives ab. Dadurch steigt

¹⁾ Schwantke: Das chemische System der Eruptigesteine und die Theorie seiner Genesis. Vort. Ver. D. Naturf. u. Aerzte 1909, Centralblatt f. Min. usw. 1910. S. 119.

²⁾ W. Hommel: Systematische Petrographie auf genetischer Grundlage I. Berlin (Borntraeger) 1919.

in den noch nicht verfestigten Teilen die Kieselsäurekonzentration und es bildet sich Diopsid unter Verbrauch des gesamten Mg und des nicht durch Al anorthitisch gebundenen Ca (vgl. S. 00). Wird nun durch heftige tektonische Durchbewegung des Magmas die gravitative Absonderung des Olivins verhindert, so wird der eben gebildete Olivin bei zunehmender Silifizierung wieder resorbiert und in Diopsid umgesetzt (Resorptionserscheinungen an den Olivinen beweisen, daß dieser Fall sehr oft eintritt). $\text{Fe} + \text{Mg}$ vermögen aber im Diopsid doppelt soviel SiO_2 zu binden wie im Olivin. Die Folge ist, daß nach Ausscheidung der gefärbten Gemengteile ein an Kieselsäure viel ärmeres, an Alkalien relativ angereichertes Magma übrig bleibt. Es bilden sich also statt der Feldspäte die „Kieselsäure sparenden“ Feldspatvertreter, d. h. es entstehen Nephelin- und Leuzitgesteine, Alkaligesteine. Die auf S. 71 erörterte Heteromorphie der Gesteine, die darauf beruht, daß entweder Olivin oder Feldspatvertreter als kieselsäuresparend auftritt, stimmt sehr gut zu dieser Theorie.

Vielleicht beruht der Umstand, daß man öfters im Innern der Faltengebirge Kalkalkalimagmen, im Vorland Alkalimagmen findet, auf tektonischer Ausquetschungsdifferentiation vgl. S. 71. Die Tonalite der Alpen würden z. B. die am ursprünglichen Intrusionsort verbliebenen Stammmagmen, die Alkaligesteine des Alpenvorlandes würden die in großer Tiefe abgequetschten Restmagmen darstellen.

v. Wolff nimmt an, daß die Alkaligesteine aus einer größeren Erdtiefe stammen als die Kalkalkaligesteine. Er sucht seine Annahme dadurch zu stützen, daß die „atlantische Sippe“ erst seit dem Tertiär in nennenswertem Umfang zur Effusion gelangt sei, nachdem die Eruptionsfähigkeit der höher liegenden pazifischen Magmenschale durch fortschreitende Erhaltung ziemlich erschöpft sei. Aus geochemischen Gründen ist aber die Annahme einer Alkaligesteins-Magmenschale sehr unwahrscheinlich. Auch ist eine wesentliche Zunahme der Alkaligesteine im Neozoikum durchaus nicht erwiesen. Die Alkaligesteine unterliegen bloß besonders leicht der Umsetzung und sind dann als solche nicht mehr kenntlich. Besonders durch die Arbeiten von L. Finckh¹⁾ und Erdmannsdörffer²⁾ sind uns zahlreiche Essexitdiabase und Keratophyre im Paläozoikum bekannt geworden.

Eine weitere Möglichkeit zur Differentiation könnte im Auftreten erdmagnetischer bzw. erdgalvanischer Ströme bestehen, die die Trennung des Magmas in saure Partien am Eintritt und basische Partien am Austritt des Stromes bedingen würden. Da große Zeiten für solche Differentiation zur Verfügung stehen, wäre es wohl möglich, daß trotz der geringen Kräfte, die hier

¹⁾ L. Finckh: Ergebnisse seiner Untersuchungen von ostthüringischen Diabasen. Mon. Ber. D. Geol. Ges. 1907 S. 22.

²⁾ O. Erdmannsdörffer: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. Jb. Preuß. L. Anst. 1908, T. 1 S. 1.

am Werke sind, große Wirkungen erzielt werden. Eitel¹⁾ glaubt solchen Polarisationsströmen im Magma erhebliche Effekte zuschreiben zu dürfen.

Eine weitere Differentiationsart könnte auf dem sog. Ludwig Sorret-schen Phänomen beruhen. Man nimmt nämlich an, daß die am schwersten löslichen Verbindungen nach der Abkühlungsfläche hin diffundieren und Brögger wollte hieraus die Bildung femischer Randzonen in gemischten Gängen erklären. Dieses bei Laboratoriumsversuchen beobachtete Phänomen darf man aber nicht auf die weiten Räume großer Magmenmassive anwenden. Bowen²⁾ berechnet, daß selbst in einem schmalen Gange die Erstarrung des ganzen Magmas beendet sein würde, ehe der Soretteffekt eine nennenswerte Wirkung ausgeübt haben könnte.

3. Die Vorgänge bei der Erstarrung eines Magmas.

a) Der Erstarrung von Einstoffsystemen.

Ein Einstoffsystem, homogenes System, kann nur in 3 verschiedenen Phasen auftreten, als fester Körper, Flüssigkeit oder Gas. Bei gleichbleibendem Druck entspricht der Temperatur des Überganges vom festen zum flüssigen Zustand der Schmelzpunkt. Bei der Umkehr dieses Vorganges, der Überführung aus dem flüssigen in den festen Zustand, spricht man vom Erstarrungspunkt. Das Experiment ergibt infolge der Unterkühlung der Schmelzen meist einen etwas anderen, kleineren Wert für den Erstarrungspunkt als für den Schmelzpunkt. Die Temperatur bei der unter gegebenem Druck Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand eintritt heißt Siedepunkt (bei umgekehrtem Verlauf der Reaktion Kondensationspunkt).

Die Temperatur des Schmelzpunktes sowohl als des Siedepunktes, namentlich des letzteren sind in hohem Maße vom herrschenden Druck abhängig. Tragen wir uns die zu fortlaufend geänderten Drucken gehörigen Siedepunkte in einem Drucktemperatur-Diagramm (p. t. Diagramm) auf, so wird die Kurve der Siedepunkte einen flachen, zur horizontalen Achse der Temperaturen nur wenig geneigten Verlauf nehmen, weil zumeist einer nur geringen Erhöhung des Druckes eine beträchtliche Steigerung der zur Erreichung des Siedepunktes nötigen Temperatur entspricht. Bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur, also in einem bestimmten Punkt unseres Diagramms, endigt die Kurve der Siedepunkte, weil jenseits dieses sog. kritischen Punktes der „überkritische“ Zustand des Stoffes eintritt, in dem kein Unterschied mehr zwischen flüssiger und gasförmiger Phase besteht.

Sehr viel weniger vom Druck abhängig ist die Temperatur der Schmelzpunkte. Um eine Verschiebung des Schmelzpunktes um wenige Grade zu

¹⁾ Boeke-Eitel: Die Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Berlin 1923.

²⁾ Bowen: Journ. of Geology 29 (1921) S. 295.

erzielen, gehört ein sehr bedeutender Druck. Zumeist wirkt der Druck in dem Sinne einer Erhöhung der Schmelztemperatur, denn die geschmolzene Masse (die flüssige Phase) nimmt meist ein größeres Volumen als die ungeschmolzene (feste Phase) ein, nach dem Ostwaldschen Gesetz muß daher der Druck dem Eintreten des mit Volumenvergrößerung verbundenen Schmelzvorganges entgegenarbeiten, also bei hohen Drucken muß der Masse eine höhere Temperatur und eine größere Energiemenge zukommen, um die Schmelzung einzuleiten. In unserem p.-t.-Diagramm Abb. 11 wird deshalb die Kurve der Schmelzpunkte eine steile, nur wenig gegen die die Höhe des Druckes angegebende Vertikalachse (p-Achse) geneigte Linie ergeben

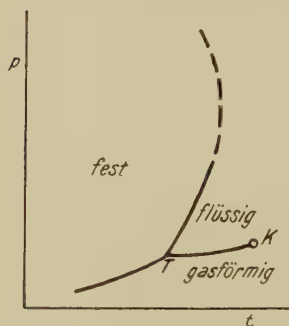


Abb. 11. Die drei Phasengrenzen eines homogenen Systems.

und zwar wird unter normalen Verhältnissen diese Neigung eine Annäherung an die p-Achse mit sinkenden Drucken veranlassen. (In unserem Diagramm also eine Neigung nach links.) Die Siedpunktkurve und die Schmelzpunktkurve müssen sich daher in einem Punkte T schneiden. Von da an, d. h. von im allgemeinen sehr niedrigen Drucken an, kann es nur noch einen Übergang vom festen, unmittelbar in den gasförmigen Zustand, eine Sublimation geben, weil die Schmelztemperatur bereits höher liegt als die bei derartig geringen Drucken meist sehr niedrige Siedetemperatur.

Diese Anordnung der 3 Kurven, Schmelzpunktkurve, Siedepunktkurve und Sublimationspunktkurve entspricht genau der Phasenregel. In einem homogenen System gibt es nur 3 Phasen ($n + 2 = 3$ für $n = 1$). Für das gleichzeitige Vorhandensein aller Phasen gibt es keine „Freiheiten“, d. h. nur in einem Punkte unseres Diagrammes, bei einer ganz bestimmten Temperatur und einem ganz bestimmten Druck im „invarianten“ Punkte T fallen Schmelzpunkt und Siedepunkt zusammen. Für diejenigen Fälle, in denen $n + 1$ also in Einstoffsystemen 2 Phasen koexistieren, d. h. für die Drucktemperaturbereiche, in denen jeweils das Schmelzen, das Sieden oder das Sublimieren im Gange ist, gibt es eine Freiheit. Eine der beiden Bedingungen, Druck oder Temperatur, können wir verändern, aber zu jedem Druck gehört dabei eine bestimmte Temperatur oder zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck. In unserem Diagramm muß die Darstellung der Gebiete des Schmelzens, Siedens und Sublimierens als eindimensionales Gebilde, also als eine Linie oder eine „monovariante“ Reihe erscheinen.

Für das Vorhandensein nur einer Phase gibt es zwei Freiheiten, d. h. wir können, innerhalb der durch die erwähnten Linien gezogenen Grenzen, Temperatur und Druck beliebig wählen. Das Existenzbereich für den festen,

flüssigen und gasförmigen Zustand ist jeweils ein zweidimensionales Gebilde, also ein Flächenstück.

Nicht für alle Stoffe bringt zunehmender Druck eine Erhöhung des Schmelzpunktes mit sich. Für alle diejenigen Stoffe, bei denen die flüssige Phase dichter ist als die feste, wie z. B. für Wasser und Wismut, tritt das Umgekehrte ein. Die Schmelzpunktkurve solcher Stoffe ist dann in unserem Diagramm nach rechts geneigt, Zunahme des Druckes kann bei gleichbleibender Temperatur Verflüssigung bewirken. Da nun für viele organische Stoffe die Schmelzpunktkurve einen gegen die p -Achse konkaven Verlauf nimmt, so glaubt Tamann¹⁾, daß für alle Stoffe bei hohen Drucken eine Wendung der Schmelzpunktkurve zu entgegengesetzter Neigung eintritt. Für Wasser, Wismut und die anderen Stoffe, die durch Druck Schmelzpunktserniedrigung erfahren, wäre dann schon für gewöhnliche Verhältnisse (ungefähr eine Atmosphäre Druck) dieser obere Teil der Kurve erreicht. Für die gesteinsbildenden Silikate ist der Verlauf der Schmelzpunktkurve fast geradlinig, eine Konkavität gegen die p -Achse ist im allgemeinen nicht nachweisbar, so daß wir mit einer Umkehr der Druck-Schmelzpunkt-Beziehung auch bei sehr hohen Drucken nicht zu rechnen brauchen.

Unwesentlich komplizieren sich die Verhältnisse, wenn ein Stoff in zwei verschiedenen Modifikationen vorliegt. Für Schwefel liegt zum Beispiel in einem mittleren Druckintervall (Horizontalstreifen $a - b$ unserer Abbildung 12) das Verhältnis so, daß mit sinkender Temperatur (von rechts nach links) sich nach einander Gas, Schmelze, monokline Kristalle und rhombische Kristalle bilden. Die Grenzlinien der vier Stabilitätsfelder sind „Phasengleichgewichte“, also Druck-Temperatur-Verhältnisse in denen 2 Phasen nebeneinander bestehen können, und somit nur noch eine Freiheit herrscht (Grenzlinien. g in der Abbildung 12 ist Grenzlinie zwischen dem Existenzbereich rhombischer und monokliner Kristalle). Ein Tripelpunkt, in dem Gas, Schmelze und fester Schwefel im Gleichgewicht stehen, kann natürlich nur mit monoklinem Schwefel bestehen, indessen müssen noch zwei weitere Tripelpunkte vorhanden sein, der eine, in dem Gas, rhombischer und

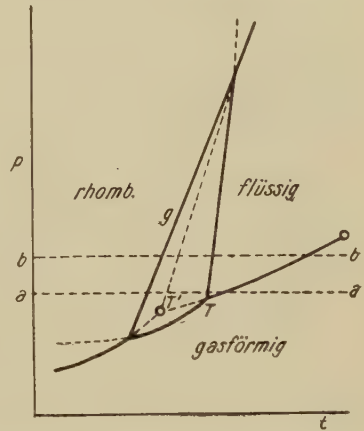


Abb. 12. Zustandsdiagramm des Schwefels. T effektiver Tripelpunkt für monoklinen Schwefel. T' imaginärer Tripelpunkt für rhombischen Schwefel. g Grenze zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel.

¹⁾ G. Tamann: Die Aggregatzustände. Leipzig 1922.

monokliner Schwefel koexistieren können und der andere, in dem Schmelze, rhombischer und monokliner Schwefel nebeneinander existenzfähig sind. Der erstere liegt dort, wo sich die Sublimationskurven von den beiden Schwefelmodifikationen schneiden, also beide gleichen inneren Dampfdruck haben, der andere dort, wo sich die Schmelzkurven der beiden Modifikationen schneiden, unterhalb dieses Punktes ist die Schmelzkurve des rhombischen Schwefels imaginär, weil sie vom Existenzfeld des monoklinen Schwefels überdeckt wird, oberhalb diejenige des monoklinen. Somit tritt auch der zum rhombischen Schwefel gehörige Tripelpunkt T nicht in die Erscheinung.

Wenn in einem Einstoffsystem die Temperatur eine der Grenzlinien nicht überschreitet bzw. unterschreitet, braucht deshalb die der Grenzlinie entsprechende Umwandlung nicht sofort einzutreten, d. h. es kann jede der Phasen auch außerhalb ihres Existenzfeldes vorkommen, aber sie ist dann nicht mehr stabil, sondern kann sich spontan umsetzen (unterkühlte Schmelzen, überhitzte Körper). Für unterkühlte Schmelzen ist dabei zu beachten, daß im allgemeinen die Viskosität mit sinkender Temperatur sehr stark zunimmt. So kann eine Schmelze ohne auszukristallisieren einen Grad von Festigkeit erreichen, daß wir sie als festen Körper empfinden, ein Zustand, der bei Silikatschmelzen außerordentlich häufig eintritt und den wir als Glaszustand bezeichnen. Ein Glas hat keinen Schmelzpunkt, sondern geht ganz allmählich unter zunehmender Erweichung vom festen in den flüssigen Zustand über. Der Temperaturbereich, in dem die Viskositätsabnahme vom Zusammenhalt des Glases bis zur zusammenhaltlosen Masse führt, nennen wir das Schmelzintervall oder noch präziser ausgedrückt, das Erweichungsintervall. Jedes Glas ist ein Körper von instabilem Zustand und neigt daher dazu, in den stabilen kristallisierten Zustand überzugehen (Entglasung).

Manche Körper haben im Zustand der Schmelze nahe oberhalb des Schmelzpunktes eine den glasartigen Stoffen entsprechende Viskosität. Albit geht z. B. bei Erhitzung auf etwa 1125° in eine optisch isotrope Glasmasse über, die aber erst bei wesentlich höherer Temperatur soweit erweicht wird, daß sie ins Fließen kommt.

Den Widerstand, den ein Körper bei Unterschreitung des Schmelzpunktes der Erstarrung durch Unterkühlung entgegenzusetzen vermag, bezeichnen wir als seine Kristallisationsfähigkeit. Sie ist zunächst dicht am Schmelzpunkt noch sehr gering, nimmt aber, je weiter sich die Temperatur vom Schmelzpunkt entfernt, je größer also das in der Schmelze bestehende Ungleichgewicht ist, rasch zu. Die Kristallisationsfähigkeit überschreitet aber bald ein Maximum, weil mit abnehmender Temperatur die Viskosität der Schmelze rasch zunimmt. Durch diese Viskosität wird natürlich die Möglichkeit der Kristallisation erschwert, und alsbald nahezu aufgehoben,

so daß uns die zu fester Masse erstarrten Schmelzen (die Gläser) als im physikalisch-chemischen Gleichgewicht stehende Stoffe erscheinen. Die Größe der Kristallisationsfähigkeit eines Körpers setzt sich aus zwei ihrem Wesen nach sehr verschiedenen Komponenten zusammen: aus der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Kernzahl. Erstere ist einzig von der Natur des auskristallisierenden Stoffes abhängig. Sie steigt am Schmelzpunkt schnell an, bleibt dann längere Zeit konstant, um zuletzt mit fortschreitender Abkühlung ziemlich schnell nahezu gleich Null zu werden. (Abb. 13).

Die Kernzahl gibt uns an, ob die Kristallisation mit der ihr bei gegebener Temperatur eigenen Geschwindigkeit nur von wenigen Punkten ausgeht, oder ob von vielen Punkten der unterkühlten Schmelze gleichzeitig die Kristallisation der festen Phase einsetzt. Im letzteren Falle ist die gesamte Kristallisationsfähigkeit, die aus Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt, natürlich wesentlich größer. Auch die Kernzahl nimmt zumeist mit sinkender Temperatur

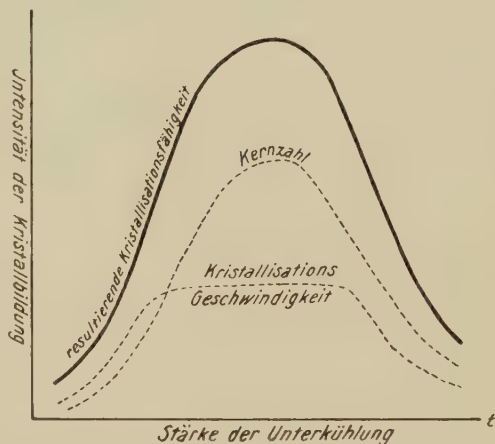


Abb. 13. Kristallisationsfähigkeit unterkühlter Schmelzen als Resultante aus Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit.

rasch, wenn auch nicht so rasch wie die Kristallisationsgeschwindigkeit zu, überschreitet ein Maximum und fällt dann in viskosen Schmelzen schnell wieder auf einen geringen Wert ab.

Wenn sich also eine Schmelze, z. B. ein Erstarrungsgestein sehr schnell abkühlt, so wird das Temperaturintervall, in dem beide Komponenten der Kristallisationsfähigkeit groß sind, schnell durchschritten. Es vermögen in der Zeit großer Kristallisationsgeschwindigkeiten und massenhafter Kernbildung nur wenige Kerne bis zu sichtbaren Körperchen heranzuwachsen. Es entsteht ein Glas mit nur wenigen oder gänzlich fehlenden Mikrolithen. Geht die Abkühlung etwas langsamer vor sich, so vermögen die Mikrolithen im Intervall stark abnehmender Kernzahl, aber noch größerer Kristallisationsgeschwindigkeit, sich noch wesentlich zu vergrößern, aber die bereits bedeutende Viskosität der umgebenden Schmelze gestattet das Wachstum nur noch in der Richtung größerer Kristallisationskräfte; es entstehen Trichiten und Skelettkristalle von oft seltsamer farnkrautartiger Gestalt (Pechstein von Arran). Geht die Abkühlung noch langsamer vor sich, so wird zwar die Temperatur maximaler Kernzahl erreicht, ehe die ersten spärlich

gebildeten Kerne zu großen Kristallen heranwachsen können, wenn aber dann eine enorme Anzahl von Kernen sich gebildet hat, vermag fast die ganze Masse von diesen aus zu kristallisieren und die zunehmende Viskosität läßt nur noch einen geringen oder größeren Rest der Masse zu Glas erstarren. Es entstehen kleinkörnige Gesteine mit mehr oder weniger Glasbindemittel (z. B. Vitrophyre oder Porphyre) oder ganz ohne Glasbindemittel (z. B. Aplite). Geht endlich die Abkühlung sehr langsam vor sich, so wachsen die ersten spärlichen Kerne infolge der mit sinkender Temperatur schnell zunehmenden Kristallisationsgeschwindigkeit zu großen Einzelkristallen heran, die zuletzt in kleinkörnige Masse eingebettet werden (porphyrische Granite) oder die Masse erstarrt in großen Kristallen, ehe noch das Temperaturgebiet großer Kernzahl erreicht wird.

Die Viskosität der Silikatschmelzen ist je nach deren chemischer Zusammensetzung sehr verschieden. Quantitative Viskositätsmessungen wurden von Vogt, Doelter, Greiner, Bowen und Sirk¹⁾ durchgeführt. Es ergaben sich im wesentlichen folgende Resultate: Basische Schmelzen sind dünnflüssiger als kieselsäurereiche. Eisen- und Mangangehalt verringert die Viskosität. Magnesium verringert sie, Calcium erhöht sie, ebenso wird sie durch Aluminiumzusatz erhöht. Temperatursteigerung verringert die Viskosität, Drucksteigerung erhöht sie.

Beispiele geologisch wichtiger Stoffe.

1. Das Einstoffsystem SiO_2 .

Von der wasserfreien Kieselsäure kennt man nicht weniger als sieben verschiedene Modifikationen: den Quarz kennt man als den oberhalb 575° stabilen α -Quarz und den unterhalb 575° stabilen gewöhnlichen β -Quarz, ersterer ist hexagonal-trapezodrisch, letzterer trigonal-trapezodrisch²⁾. Den Tridymit kennt man als α -Tridymit und β -Tridymit. Die Umwandlungstemperatur zwischen beiden ist 120° . Die α -Modifikation ist einachsig hexagonal, die β -Modifikation ist zweiachsig pseudohexagonal, wahrscheinlich rhombisch. Christobalit tritt als regulärer α -Christobalit auf, der sich unter der Abkühlung bei ungefähr 230° in pseudoregulären β -Christobalit umsetzt. Hierzu kommt als 7. Modifikation die Schmelze bzw. das Kieselglas, das man vom Standpunkt der physikalischen Chemie nicht von der Schmelze

¹⁾ J. H. L. Vogt: Die Silikatschmelzlösungen II 1904.

C. Doelter: Zentralbl. f. Min. 1906 S. 193.

E. Greiner: Diss. Jena 1907.

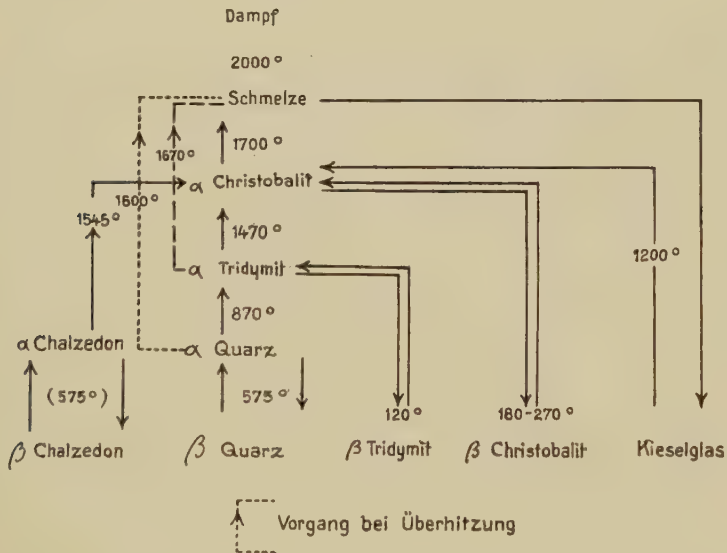
N. L. Bowen: Amer. Journ. of Sc. 39 (1915) S. 185.

Doelter u. Sirk: Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Wien 1911 S. 659.

²⁾ In älteren Publikationen ist meist der gewöhnliche Quarz als α , der bei höherer Temperatur stabile als β Quarz bezeichnet. Da man aber ganz allgemein die bei höherer Temperatur stabile Form mit α bezeichnet, empfahl es sich, wie dies Eitel vorschlug, die Bezeichnungsart umzukehren.

trennen darf. Der Chalcedon ist nach den Untersuchungen Wietzels¹⁾ eine feinkristallin faserige Abart der Quarzmodifikation. Man fand zwar bei ihm nicht die scharfe Umwandlung wie beim Quarz, jedoch genau bei der Umwandlungstemperatur ein Maximum der Atomwärme. Chalcedon entsteht bekanntlich niemals magmatisch, sondern nur aus der „Entglasung“ der aus Lösung gefällten, meist kolloidalen Kieselsäure. Ein reichliches Verdampfen trockener Kieselsäureschmelze setzt bereits bei der Temperatur des schmelzenden Platines, also ungefähr bei 2000° ein. Der Umwandlungspunkt von Quarz zu Tridymit liegt bei 870°, von Tridymit zu Christobalit bei 1470°, der Schmelzpunkt des Christobalites liegt bei 1710°. Aus Lösungen kann sich infolge Einwirkung von Lösungsgenossen Tridymit schon bei 73° bilden (Quellen von Plombières). Wenn Tridymit überhitzt wird, so schmilzt er bei 1670°, wenn α -Quarz überhitzt wird, schmilzt er bei 1600°.

Wir können uns die verschiedenen Umwandlungen der SiO_2 in folgendem Schema zusammenstellen.



Hier seien noch einige andere Umwandlungspunkte, die bei physiographischen Gesteinsuntersuchungen als „geologischer Thermometer“ benutzt werden können, zusammengestellt.

Aragonit	deutet auf Temperatur unter 410°	sonst entsteht	Kalzit
Enstatit	„ „ „ „	1290°	„ „ Klinoenstatit
Andalusit	„ „ „ „	1300°	„ „ Sillimanit
Eisenglanz	„ „ „ „	1200°	„ „ Magnetit
Markasit	„ „ „ „	450°	„ „ Pyrit
Metacinnaborit	„ „ „ „	400°	„ „ Zinnober.

¹⁾ R. Wietzel: Z. f. anorg. Chemie 116 (1921) S. 71—95.

Das Einstoffsystem H_2O .

In Gesteinsmagmen ist Wasser fast ausschließlich in der Dampfphase beziehentlich in der überkritischen Phase vorhanden. Der kritische Punkt liegt nach Holborn und Baumann¹⁾ bei $374,5^\circ$. Man hat das Verhalten des Wassers bei Drucken bis zu 20 000 Atmosphären und Temperaturen bis zu -80° untersucht und nicht weniger als 5 verschiedene feste Modifikationen (Arten von Eis) entdeckt. Daß die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises im Drucktemperaturdiagramm scharf nach rechts geneigt ist, das Wasser also unter Ausdehnung gefriert und das Eis unter Zusammenziehung schmilzt, ist eine bekannte Tatsache, die wir schon S. 83 erwähnten. Unter 2115 kg pro qcm Druck gefriert das Wasser erst bei -22° , wenn der Druck aber noch weiter gesteigert wird, entsteht nicht mehr Eis I, sondern Eis III, welches sich bei weiterer Abkühlung ($-34,7^\circ$) in Eis II umwandelt. Die Erstarrung des Wassers zu Eis III und ebenso die bei noch höheren Drucken erfolgende zu Eis V und VI erfolgt unter Zusammenziehung. Oberhalb 2115 kg/cm Druck fällt also die zersprengende Wirkung des Eises weg.

Das Einstoffsystem C (Graphit-Diamant).

Das physikalisch-chemische Verhalten von Graphit zu Diamant läßt sich auf experimentellem Wege nicht feststellen. Man weiß bloß, daß Diamant bei einer Erhitzung auf etwa 3000° (im elektrischen Lichtbogen) in Graphit übergeht und daß die Bedingungen für Bildung des Diamanten außerordentlich eng begrenzt sind. Mit Sicherheit ist bisher die künstliche Darstellung des Diamanten nur dadurch gelungen, daß man kohlenstoffreiches geschmolzenes Eisen einer jähen Temperaturerniedrigung (Abschreckung) unterworfen

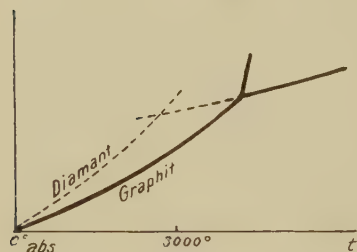


Abb. 14. Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs.

hat. Physikalische Berechnungen, die auf der Bestimmung der Verbrennungswärme und der Anwendung des Nernst'schen Wärmetheorems beruhen (vgl. hierzu die Ausführungen in Boeke-Eitel, Die Grundlagen der chemisch-physikalischen Petrographie S. 181) machen es wahrscheinlich, daß der Diamant bei allen Temperaturen und Drucken instabil ist, so daß das pt.-Diagramm die in Abb. 14 dargestellte Form erhält. Die Umwand-

lung des „instabilen“ Diamantes in den stabilen Graphit erfolgt aber niemals spontan, sondern nur bei sehr erheblicher Lockerung des feinbaulichen Gefüges wahrscheinlich erst bei sehr hochliegender (imaginärer) Schmelztemperatur des Diamants.

¹⁾ L. Holborn und A. Baumann: Ann. d. Phys. 1910 S. 945.

b) Die Erstarrung von Zweistoffsystemen.

Die Schmelztemperatur eines Gemisches von zwei verschiedenen Stoffen oder die Erstarrungstemperatur einer gemeinsamen Schmelze zweier Stoffe ist in hohem Maße von der prozentualen Beteiligung des einen Stoffes im anderen, von der „Konzentration“ abhängig. Die Schmelztemperatur des Gemisches zweier verschieden schwer schmelzbarer Stoffe a und b liegt nicht etwa zwischen den beiden Schmelztemperaturen der Einzelstoffe, sondern in weiten Konzentrationsbereichen sehr wesentlich unter diesen beiden. Die Beimischung eines Stoffes zur Schmelze eines anderen verursacht in allen Fällen eine Schmelzpunktniedrigung. Zeichnen wir uns ein Konzentrations-Temperaturdiagramm, in dem die Abszisse zwischen den Punkten A und B, die relative Beteiligung der beiden Stoffe A und B an dem Gemisch, die Ordinate die Temperatur darstellt, so bilden die Schmelzpunkte in den meisten Fällen eine Kurve von der in der Abb. 15 angegebenen Form. Es gilt also ein bestimmtes Mischungsverhältnis, für welches die Schmelztemperatur ein ganz bestimmtes Minimum ist. Den nach Konzentration und Temperatur genau bestimmten Punkt E unseres Diagramms nennt man den eutektischen Punkt. Die Mischung der beiden Stoffe, die diesem Punkt entspricht, die eutektische Mischung oder kurz das Eutektikum.

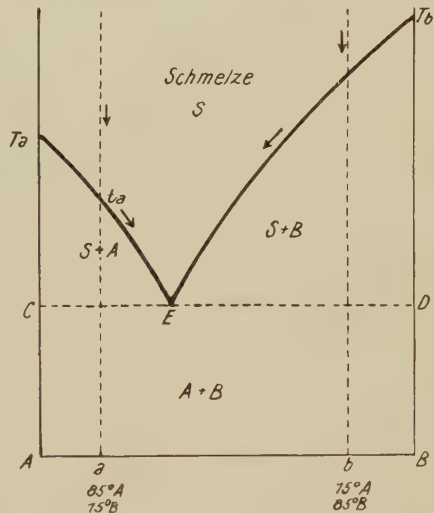


Abb. 15. Temperatur-Konzentrationsdiagramm eines Zweistoffsystems.
(Einfaches Eutektschema.)

Man kann, worauf schon R. Bunsen im Jahre 1861 hinwies, jede Schmelze eines Zweistoffsystems in den beiden vom eutektischen Punkte ausgehenden Ästen des Schmelzpunktdiagramms als eine Lösung des einen Stoffes im anderen ansehen, was sich schon darin dokumentiert, daß die Gefrierpunktniedrigungen, die man durch Lösung von Salzen in flüssigem Lösungsmittel erzielt, genau denselben Gesetzen gehorchen, wie die Schmelzpunktniedrigungen, z. B. in Metallgemischen. Die Erstarrung einer Schmelze aus einem Gemisch von 85% A und 15% B (Ordinate a des Diagrammes Abb. 15) geht demnach in der Weise vor sich, daß sich die Schmelze zunächst bis zur Temperatur t_a , die dem Schnittpunkt der Ordinate mit der Schmelzpunktkurve entspricht, abkühlt, also wesentlich unter die Schmelztemperaturen beider

Einzelkomponenten. Bei weiterem Sinken der Temperatur wird zunächst festes A in der Schmelze ausgeschieden. Dadurch ändert sich aber die Konzentration der Restschmelze im Sinne einer Abnahme von A und einer Zunahme von B. Die erstarrende Schmelze entspricht also nicht mehr der Ordinate a, sondern einer allmählich immer weiter nach rechts verschobenen Ordinate. Mit sinkender Temperatur scheidet sich immer mehr vom Stoff A aus und zwar soviel, daß jeder Temperatur eine ganz bestimmte Konzentration der Restschmelze entspricht. Auf der zweidimensionalen Fläche der Temperaturen und Konzentrationen besteht also für das Gleichgewicht zwischen Schmelze und der sich ausscheidenden Phase A nur noch eine Freiheit. Der Gleichgewichtszustand bewegt sich auf einer Linie. Das geht so lange vor sich, bis die Temperatur und damit zwangsläufig auch die Konzentration des eutektischen Punktes erreicht ist und nun erstarrt „das Eutektikum“ zu einem ganz bestimmt zusammengesetzten Gemenge der beiden gleichzeitig sich ausscheidenden Stoffe A und B. Ganz analog verläuft der Vorgang bei der Erkaltung einer Schmelze von der Zusammensetzung b, nur daß hier die Schmelzpunktniedrigung durch Beimischung geringer Mengen des leichter schmelzbaren A nicht bis zur Unterschreitung des Schmelzpunktes von A zu gehen braucht. Auch bei der Konzentration b scheidet sich zunächst derjenige Stoff, der im Vergleich zum Eutektikum im Überschuß ist, als feste Phase in bestimmtem Verhältnis zur Temperatur aus, wodurch wieder mit fortschreitender Abkühlung die Konzentration der Restschmelze gegen die eutektische Mischung hin verschoben wird, bis zuletzt beim Schmelzpunktminimum das Eutektikum erstarrt.

Sehr oft ist das erstarrte Eutektikum eine homogene Masse, sehr oft entmischt sich aber auch im Augenblick des Erstarrens die Schmelze in eine Durchwachsung von gleichzeitig sich bildenden Kristallen der Stoffe A und B. Diese gleichzeitigen Durchwachsungen haben meist eine ganz bestimmte Struktur (Eutektstruktur), die wir z. B. in der Natur an dem Quarz-Feldspat-Gemisch der Schriftgranite verwirklicht sehen.

Das Temperatur-Konzentrationsdiagramm wird von den beiden Ästen der Schmelzpunktskurve und von der Horizontalen durch den eutektischen Punkt (die Linie der eutektischen Temperatur) in 4 Felder geteilt, in denen jeweils verschiedene Phasen im Gleichgewicht stehen. Unterhalb der Linie CD koexistieren die festen Phasen A + B, links darüber die Schmelze S mit der festen Phase A. Rechts koexistieren die Phasen S + B und im Raume über der Schmelzpunktskurve besteht bis zu der meist viel höheren Siedepunktskurve der Schmelze nur die eine Phase S.

Die Schmelzpunktsänderung durch den Druck ist, wie wir im vorhergehenden Abschnitte sehen, meist ziemlich gering. Ein Druck-Temperatur-Konzentrationsdiagramm ist wegen der drei darin enthaltenen variablen Größen natürlich ein dreidimensionales, also räumliches Gebilde, die Schmelzpunkts-

kurven werden zu Schmelzpunktsflächen, der eutektische Punkt wird zur „eutektischen Linie“.

Denken wir uns im vorliegenden Fall etwa mehrere hundert Diagramme von der Form der Abbildung 15 für nahe benachbarte Druckwerte konstruiert und parallel zu einander dicht hinter einander aufgestellt, so daß die Druckwerte nach hinten zunehmen, so bilden die Werte T_a T_b und E , jene eine vom Beschauer nach hinten laufende Linie, das ganze räumliche Diagramm also eine auf den Beschauer zulaufende Rinne, deren Seitengrenzen die Schmelzpunktsflächen, deren scharfer Kiel die eutektische Linie ist. Da die Schmelztemperaturen der Einzelkomponenten und des Eutektikums mit steigendem Druck zunehmen, so wird die Rinne nach hinten ansteigen und da sich auch die Zusammensetzung des Eutektikums mit wachsendem Druck etwas ändert, so wird die Kiellinie nach hinten etwas gegen A oder B hinüberschwenken.

Sehr einfach und übersichtlich sind die Verhältnisse noch, wenn zwischen den beiden Komponenten eine chemische Verbindung etwa von der Zusammensetzung $Am B_n$ besteht und wenn diese Verbindung schmilzt, ohne sich zu zersetzen (kongruent schmelzende Verbindung). Das Schmelzdiagramm Abb. 16 besteht dann ganz einfach aus zwei nebeneinanderliegenden Einzeldiagrammen der bisher besprochenen Art. Die Grenze der beiden ist die Ordinate im Punkt $Am B_n$ und beiderseits liegen die Punkte für das Eutektikum $A + Am B_n$ und $Am B_n + B$. In dem ganzen Konzentrationsbereich zwischen den beiden eutektischen Punkten kann sich immer nur die Verbindung in Einzelkristallen ausscheiden. Die Einzelkomponenten A und B treten nur in der zuletzt als Eutektikum auskristallisierenden Restschmelze auf.

Wesentlich komplizierter wird die Sache, wenn die Verbindung $Am B_n$ inkongruent schmilzt, d. h. sich beim Schmelzen in A und B zersetzt, was natürlich nur dann eintreten kann, wenn ihre Zersetzungstemperatur niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt. Abb. 17.

Die Schmelze 1, reich an B, scheidet natürlich bei der Abkühlung zunächst B aus und reichert sich damit an A an. Wenn sie dadurch die Zusammensetzung $Am B_n$ erlangt hat, scheidet sich aber noch nicht diese Verbindung, sondern noch weiterhin B aus, weil im Punkt auf der Schmelzkurve über der Abzisse $Am B_n$ (dem imaginären Schmelzpunkt dieser Verbindung) eine Temperatur herrscht, bei welcher $Am B_n$ noch nicht bestandsfähig ist. Mit der Ausscheidung von B reichert sich also A noch über die Formel $Am B_n$ hinaus an und erst, wenn die Temperatur unter den Umwandlungspunkt der Verbindung $Am B_n$ gesunken ist, beginnt diese Verbindung sich auszuscheiden. Hier aber hat durch die vorhergehende Abscheidung von B die Schmelze schon eine Zusammensetzung, die für die Bildung von $Am B_n$ zuviel A enthält. Dieses A wird nun nicht etwa als solches ausgeschieden, sondern es entzieht

dem schon ausgeschiedenen B soviel wie nötig ist, um $Am B_n$ zu bilden, d. h. ein Teil des ausgeschiedenen B löst sich bei der Temperatur U in der an A übersättigten Schmelze wieder auf. Es findet also eine Resorption schon ausgeschiedener Kristalle statt, wie wir sie in Gesteinen so oft sehen. Das Endprodukt der Erstarrung ist dann bei Schmelzlösungen von der Zusammensetzung 1: $Am B_n$ mit darin eingeschlossen, wie angefressen erscheinenden Kristallen von B. Bei Schmelzlösungen von der Zusammensetzung 2 wird natürlich gerade alles B wieder aufgelöst werden und nur reines $Am B_n$ als endgültiges Erstarrungsprodukt zurückbleiben, wenn das Gleichgewicht völlig erreicht wird. Sehr interessant werden die Verhältnisse für eine Schmelze von der Zusammensetzung 3, die zwar mehr A enthält als zur Bildung von $Am B_n$ nötig ist, für die aber die Schmelztemperatur (bzw. der hier entsprechende Punkt der Schmelz-

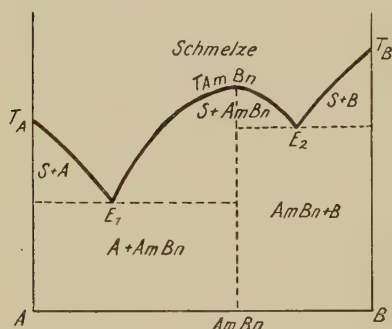


Abb. 16. Zweistoffsystem mit der kongruent schmelzenden Verbindung $A_m P_n$.

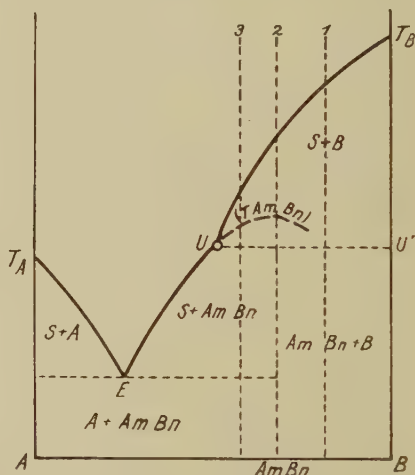


Abb. 17. Zweistoffsystem mit inkongruent schmelzender Verbindung.

kurven) noch oberhalb der des Umwandlungspunktes U liegt. Hier scheidet sich bei der Abkühlung zunächst trotz des Überschusses an A die Komponente B aus, bis die Temperatur unter den Umwandlungspunkt U gesunken ist, dann löst sich alles B unter gleichzeitiger Bildung von $Am B_n$ wieder auf und es erstarrt dann weiter aus dem Schmelzfluß die Verbindung $Am B_n$, bis zuletzt der tatsächlich vorhandene Überschuß von A im Eutektikum $A + Am B_n$ fest wird.

Sehr oft kommt es vor, daß die Wiederauflösung des B nicht vollkommen gelingt, weil die Reste dieser Komponente allseitig von dem auskristallisierenden $Am B_n$ umhüllt werden, so daß der Schmelzfluß keinen Zutritt mehr zu ihnen hat. Dann bleibt in der Schmelze 3, also trotz Überschusses von A noch etwas B im Erstarrungsprodukt erhalten und der äquivalente Teil von A dient zur Vermehrung der Mengen des Eutektikum $A + Am B_n$.

Umgekehrt kann durch solche vorzeitige Hemmung der Resorption in der Schmelze 1 der in U vorhandene über Am Bn hinausgehende Überschuß von A an der Absättigung durch Auflösung von B gehindert werden. Es tritt dann trotz Überschuß von B als letztes Glied der Erstarrung ein klein wenig Eutektikum $A + \text{Am Bn}$ auf. In beiden Fällen ist das Nebeneinandervorkommen der 3 Stoffe von A, Am Bn und B im Erstarrungsprodukt gegeben, das bei völligem Ablauf der Reaktionen bis zum Gleichgewicht nicht eintreten könnte.

Ein dem inkongruenten Schmelzen ganz ähnlicher Fall ist derjenige, daß ein Mineral in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, die bei einer unterhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur ineinander übergehen. Natürlich kann in diesem Fall nur die bei höherer Temperatur sich bildende α -Modifikation aus der einfachen Schmelze auskristallisieren und sich höchstens bei der Erkaltung der starren Masse paramorph in die andere β -Modifikation verwandeln. Manchmal gelingt es aber, durch Zusatz eines anderen Stoffes B die Erstarrungstemperatur der Schmelze unter den Umwandlungspunkt des Stoffes A zu erniedrigen. In einem Konzentrationsbereich, der zwischen den Punkten U und E der beifolgenden Abb. 18 liegt, also schon bei recht geringer Beigabe des Stoffes B, wird sich demnach aus der Schmelze, die sonst im Schmelzfluß nur als Paramorphose vorkommende β -Modifikation von A primär ausscheiden und auch der A-gehalt des Eutektikum wird in jedem Falle der β -Modifikation angehören. Da wir viele Mineralien haben, die, wie z. B. der Leuzit, bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Symmetrieklassen kristallisieren, ist diese Abhängigkeit der entstehenden Kristallart von der Gesamtschmelze eine Tatsache, die man bei petrogenetischen Deutungen stets im Auge behalten muß.

Wieder anders sind die Gesetze der Erstarrung, wenn die beiden Komponenten imstande sind, isomorphe Mischkristalle miteinander zu bilden, wie wir dies z. B. bei den Plagioklasfeldspaten kennen. Und zwar wollen wir zunächst den häufigsten Fall annehmen, daß die Schmelzpunkte der Mischkristalle zwischen den Schmelzpunkten der beiden Einzelkomponenten A und B liegen und daß zwischen A und B eine lückenlose Reihe von Mischkristallen jeder Zusammensetzung möglich ist.

In diesem Falle ist zunächst zu bedenken, daß jeder Konzentration der Schmelzlösung, z. B. der Zusammensetzung Am, Bn eine bestimmte Zusammensetzung der beim Erstarren sich ausscheidenden Mischkristalle entspricht, daß diese Zusammensetzung aber nicht identisch mit der Zusammensetzung der Schmelze ist, sondern daß sich immer Kristalle ausscheiden, die wesentlich reicher an der Komponente sind, die den höheren Schmelzpunkt hat. Im Falle der Plagioklase sind dies anorthitreichere Arten.

Hat die Schmelze also etwa die Zusammensetzung x (Abb. 19), so wird sich bei der zugehörigen Erstarrungstemperatur, ein Mischkristall von der Zusam-

mensetzung m_1 ausscheiden. Da dieser viel mehr A enthält als die Schmelze, reichert sich in letzterer mit sinkender Temperatur B an. Der an B reicheren Schmelze s_2 entspricht aber nun ein an A ärmerer Mischkristall m_2 und so bewegt sich gleichzeitig die Zusammensetzung der Schmelze und der Mischkristalle gegen B und diese Bewegung schreitet so lange fort, bis die Kristalle die Zusammensetzung $x = A_m, B_n$ haben, so daß nun die erstarrte Masse tatsächlich der gegebenen Mischung entspricht. Zu bemerken ist, daß bei dem umgekehrten Vorgang der Schmelzung die erste Verflüssigung eines Mischkristalles der Zusammensetzung x bei der Temperatur t_3 (allerdings unter Bildung einer Schmelze s_3) eintritt, während die erste Erstarrung

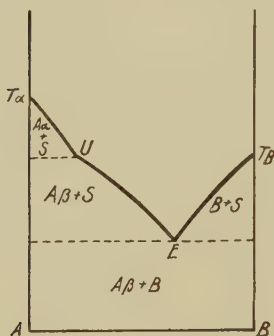


Abb. 18. Zweistoffsystem mit einer dimorphen Komponente $A_\alpha = A_\beta$.

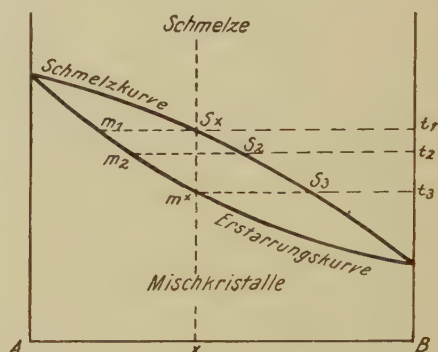


Abb. 19. Zweistoffsystem mit kontinuierlicher Mischkristallbildung.

einer Schmelze der Zusammensetzung x bei der Temperatur t_1 (allerdings unter Bildung von Kristallen m_1) eintritt. Da eine Schmelze y bei s_y zu erstarren beginnt, der Kristall y bei der zu m_y gehörigen Temperatur t_y zu schmelzen beginnt, so kann man die Kurven der Schmelzen s auch Schmelzkurven (Liquidus-K.), die Kurve der Mischkristalle m auch Erstarrungskurve (Solidus-K.) nennen. Für Magmen eines Mineralen, das in Mischkristallen auftritt, sind also Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt stets verschieden.

Aus dem oben angegebenen Vorgang der Erstarrung eines Mischkristalles geht ohne weiteres hervor, daß ein solcher immer in seinen mittleren ältesten Teilen chemisch etwas anders zusammengesetzt sein muß als in seinen randlichen jüngeren Teilen, also daß hier ein zonarer Aufbau zustande kommt. Wir verstehen jetzt, warum alle Plagioklase in Eruptivgesteinen mehr oder weniger zonar aufgebaut sind und warum in diesen zonaren Plagioklasen immer der Kern reicher an dem schwerer schmelzbaren Anorthitmolekül sein muß als die Hülle.

Nicht immer ist der Verlauf der Schmelzkurve und der Erstarrungskurve der zwischen A und B bestehenden Mischkristallreihe so einfach. Es kommt

nämlich öfters vor, daß ein zwischen A und B liegender Mischkristall leichter schmelzbar ist, seltener, daß er schwerer schmelzbar ist als beide Komponenten. Was dann für Verhältnisse eintreten, ist ohne weiteres aus den Kurven der Abb. 20 a und b zu ersehen. Auch hier werden sich natürlich zonar aufgebaute Kristalle bilden müssen, doch ist zu bedenken, daß dann nicht mehr der Kern stets reicher an der einen, die Hülle reicher an der anderen Einzelkomponente ist, sondern daß bei einer Mischkristallreihe mit Schmelzpunktsminimum die Hülle stets diesem Minimum in ihrer chemischen Zusammensetzung zustrebt, während der Kern je nachdem eine an A oder an B besonders reiche Schmelze bestand, besonders reich an A oder B ist. Das

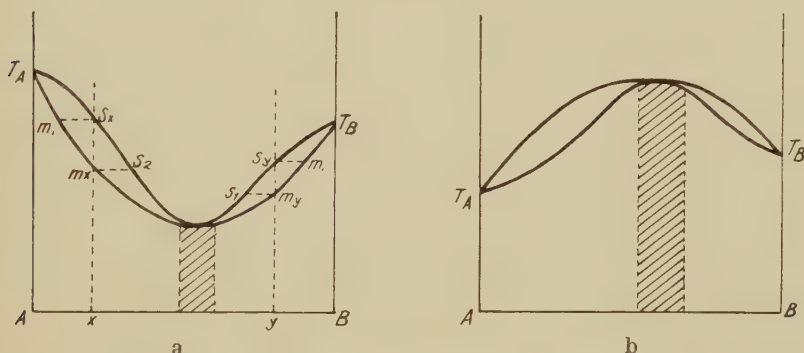


Abb. 20. Zweistoffsysteme mit Mischkristallreihe, die ein minimales (a) oder maximales (b) Schmelzpunktsgebiet hat.

umgekehrte gilt für Mischkristallreihen, mit Schmelzpunktsmaximum. Hier ist der Kern am reichsten an der Mischung maximaler Schmelztemperatur und die Hülle nähert sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen Einzelkomponente, die in der Schmelze besonders reichlich vorhanden war.

Mischkristallbildung mit Schmelzpunktsminimum liegt nach den neuesten Forschungen Vogts wahrscheinlich bei den in hoher Temperatur gebildeten magmatischen Orthoklas-Albitmischkristallen vor, die pneumatolytisch gebildeten Alkalifeldspatkristalle zeigen eine Mischungslücke (siehe später).

Für einen Mischkristall maximaler oder minimaler Schmelztemperatur fallen Erstarrungs- und Schmelzpunkt zusammen und gleiches gilt nahezu für einen ziemlich weiten Konzentrationsbereich in der Nähe dieses Kristalles, da sich die Kurven nicht schneiden, sondern mit gemeinsamer Tangente bei gleicher Krümmungsrichtung berühren.

Die Tatsache, daß die erstausgeschiedenen Mischkristalle stets einen Überschuß an derjenigen Komponente enthalten, deren Zufügung zu der Schmelze den Erstarrungspunkt erhöht, steht in Einklang mit der „Konowalowschen Regel“, die dieser Forscher für die Destillation binärer Ge-

mische zuerst aussprach (die ersten Kondensationsprodukte sind immer am reichsten an der schwerflüchtigsten Komponente, die ersten Verdampfungsprodukte am reichsten an der leichtflüchtigsten).

Bei manchen Mineralien, besonders Augiten, finden wir eine besondere Art der Zonarstruktur, die wir als Sanduhrstruktur bezeichnen. Ihre Entstehung ist darauf zurückzuführen, daß für die verschiedenen kristallographischen Richtungen die Verhältnisse des Verlaufes der Schmelz- und Erstarrungskurve zueinander verschieden sind, oder mindestens die Kristallisationsgeschwindigkeit für A-reiche Mischkristalle in der einen Richtung des Kristalles, für B-reiche Mischkristalle in einer anderen Richtung ihren maximalen Wert erreicht. Das Wachstum ist z. B. für den an A reichen

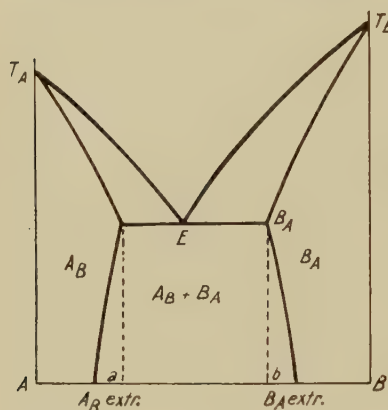


Abb. 21. Zweistoffsystem: Mischkristallbildung mit Mischungslücke.

Kern in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe ein Maximum, in der Richtung der Hauptachse ein Minimum, später mit Zunahme des B-Gehaltes in der auskristallisierenden Masse tritt das Umgekehrte ein. Der Kern bleibt also in der Achsenrichtung mit trichterförmiger Einsenkung im Wachstum zurück, die Schale füllt dann diesen Trichter aus, während sie in der Prismenzone nur ganz dünn bleibt.

Häufig kommt in der Natur der Fall vor, daß zwei Stoffe isomorphe Mischkristalle bilden, aber nur in der Form, daß der Stoff A eine gewisse, geringe Menge von B oder der Stoff B eine ge-

ringe Menge von A aufzunehmen vermag. Man spricht dann von Mischkristallen mit Mischungslücke. Wir wollen die beiden Mischkristallarten A_B und B_A nennen.

Im normalen Falle wird dann das Diagramm demjenigen der einfachen Auskristallisation zweier Stoffe mit eutektischem Punkt ganz ähnlich sehen (Abb. 21). Nur daß sich bei Konzentrationen, die innerhalb des Möglichkeitsintervalles von A_B oder B_A liegen, natürlich nur die eine oder die andere dieser beiden Mischkristallarten ausscheidet. Im Intervall der Mischungslücke scheidet sich zunächst extremes A_B oder extremes B_A allein aus, dadurch erreicht die Schmelze die Zusammensetzung des Eutektikum und dieses bildet sich als eine gleichzeitige Auskristallisation vom extremem A_B mit extremem B_A .

Zu bemerken ist hierbei, daß die Möglichkeit der Aufnahme von A in B und B in A meist mit zunehmender Temperatur steigt. Im Augenblick der Erstarrung wird also z. B. das B_A mehr A enthalten als nach völliger Er-

kaltung möglich ist (im Diagramm drückt sich dies dadurch aus, daß die Grenzen der Felder A_B und B_A sich nach unten verengern). Für Konzentrationen in den kleinen Gebieten a und b müssen daher nach der Auskristallisation während der Erkaltung die zuerst ausgeschiedenen Kristalle von A_B bzw. B_A einen Teil ihres B bzw. A-gehaltes wieder abgeben. Es geschieht dies durch eine Ausscheidung kleiner Partikelchen im Kristall, eine sog. Entmischung. Es liegt hier einer der vielen Fälle vor, in denen solche Entmischungsstrukturen an Mineralien auftreten können, die ganz generell immer darauf beruhen, daß ein Stoff A bei den Verhältnissen seiner Bildung (hohem Druck oder hoher Temperatur) mehr von einem Stoff B aufzunehmen vermag, als den Druck-Temperatur-Verhältnissen entspricht, unter denen wir ihn jetzt finden. Nach diesem Schema der Abb. 21 kristallisieren bei niederen Temperaturen die Mischkristalle von Albit und Orthoklas, die Bildung von Perthiten und Kryptoperthiten (Albitpartikel im Orthoklas) und von Antiperthiten (Orthoklaspartikel im Albit), findet hier durch eine sehr einfache Erklärung.

In dem Fall, der durch das Diagramm Abb. 22 dargestellt wird, tritt sogar gleichzeitig Resorption und Entmischung auf. Die Kristallart A_B ist oberhalb der Temperatur U nicht beständig, verhält sich also von hier ab wie ein inkongruent schmelzender Stoff. Die Folge davon ist die, daß sich in allen Konzentrationsbereichen der Mischungslücke und sogar noch in den Konzentratgebieten, die einem an B reichen A_B entsprechen, aus der Schmelze zunächst nur extremes B_A ausscheiden kann. Ist dann aber die Temperatur unter U gesunken, so resorbiert die Schmelze soviel von diesem Stoff als nötig ist, um ein der ursprünglichen Zusammensetzung entsprechendes A_B oder feinkörniges Gemenge $A_B + B_A$ zu erzeugen. Im Falle der Konzentration 3 wird sich dabei noch das hier zunächst gebildete extreme A_B unter Ausscheidung kleiner B_A -Partikelchen, zu dem bei niederer Temperatur existenzfähigen, etwas an B ärmeren A_B entmischen. Ebenso findet bei der Konzentration 1 eine Entmischung von extremem B_A während der Erkaltung statt.

Ein für die Petrographie und insbesondere für die Lehre von der Bildung der Erzlagertstätten durch magmatische Differentiation sehr wichtiger Fall ist der, daß sich die Schmelze bei der Abkühlung schon vor ihrer Erstarrung

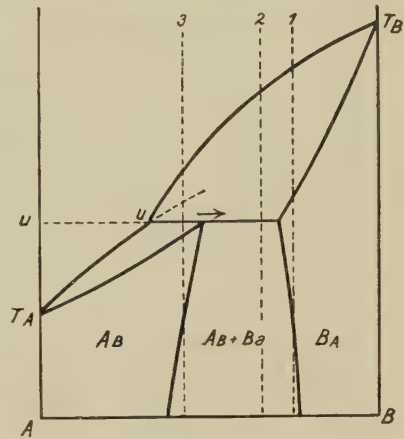


Abb. 22. Zweistoffsystem: Mischkristallbildung mit Mischungslücke, die eine der Mischkristallreihen oberhalb der Temperatur U nicht beständig.

in zwei nicht miteinander mischbare aber noch flüssige Phasen scheidet. Diese Entmischung tritt in der Regel schon bei einer Temperatur ein, die weit über dem Schmelzpunkt der beiden Einzelkomponenten liegt (vgl. das Diagramm Abb. 23). Eine Schmelze von der Zusammensetzung 1 trennt sich schon bei der Temperatur t_1 in zwei zunächst einander sehr ähnlich zusammengesetzte Schmelzen, deren Zusammensetzung aber mit abnehmender Temperatur immer verschiedener wird.

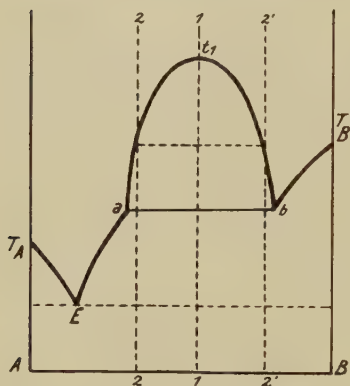


Abb. 23. Zweistoffsystem, das sich vor der Erstarrung in zwei nicht mischbare Schmelzen a und b trennt.

Ihre Konzentrationen entsprechen bei der Temperatur t_2 den beiden Abszissen 2 und 2' und alle Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen diesen beiden Punkten liegt, entmischen sich bei Abkühlung auf t_2 in eine Mischung von verschiedenen Mengenverhältnissen dieser zwei Schmelzener. Unterhalb der Temperatur der Linie a—b kann zunächst nur eine isotherme Reaktion stattfinden, weil bei dieser Temperatur 3 Phasen im Gleichgewicht sind (die Schmelzen a und b sowie festes B). Diese Reaktion besteht in einem Zerfall der Schmelze b in festes B und Schmelze a. Erst wenn aus der Schmelze b soviel B verbraucht ist,

daß nur noch eine Schmelze von der Zusammensetzung a und festes B vorhanden ist, sinkt die Temperatur weiter. Es scheidet sich auch jetzt noch mehr und mehr B aus. Dadurch verschiebt sich die Konzentration der Restschmelze a gegen A hin, bis sie die Zusammensetzung des Eutektikum erreicht. Für Schmelzen von der Zusammensetzung A bis a oder b bis B tritt natürlich gar keine Entmischung ein, sondern es bleibt bei den für normale Fälle üblichen Ausscheidungsvorgängen, nur daß sich bei der Temperatur der Linie a—b eine große Menge B (von der Konzentration b bis zur Konzentration a) sehr schnell und ohne Temperaturabnahme ausscheidet. Solche Vorgänge dürften in der Natur sehr häufig und für die Entstehung von Mineralien in Form von Wachstumsskeletten (nicht Resorptionsskeletten) oft verantwortlich sein.

Der Fall einer Entmischung der Schmelze in flüssigem Zustande vor der Erstarrung in zwei Teilmagmen tritt in der Natur z. B. bei der Differentiation von magnetkiesreichen Gabbrogesteinen und auch sonst bei der magmatischen Ausscheidung von Sulfiden aus Silikatmagmen ein. Wahrscheinlich ist ein solcher Vorgang auch bei der Ausscheidung der großen magmatischen Magnetitlagerstätten im Syenit (Typus Kirunavaara) im Gange. Inwieweit er bei rein silikatischen Magmen vorkommt, ist noch nicht sichergestellt.

Jedenfalls muß man ihn, wenn man die Entstehung primärer Differentiations-schlieren (ohne Einschmelzung von Fremdkörpern) annimmt, auch bei reiner Silikaterstarrung zugrunde legen.

Bei der Entmischung von Sulfidschmelzen nimmt die Mischungslücke fast den ganzen Diagrammraum ein. Der Punkt b liegt ganz dicht am Silikat bei nur 2—3% Sulfid. Größere Sulfidmassen entmischen sich vollständig ohne Silikat aufzunehmen (a liegt ganz dicht an der Vertikale A), geringe Sulfidmengen scheiden sich schon sehr zeitig als erste Gemengteile aus den silikatischen Magmen aus.

Von technischer Wichtigkeit ist es, daß sich im Sulfidschmelzfluß besonders der Nickelgehalt des Gesteines konzentriert. Ursprünglich ist der Nickelgehalt basischer Eruptivmagmen als Silikat dem Magnesiumsilikat isomorph beigemischt und wenn kein Sulfid vorhanden ist, kristallisiert er auch mit dem Olivin zusammen aus. Wir sehen dies einerseits an der von Vogt¹⁾ festgestellten Tatsache, daß der Nickelgehalt des Magnetkieses in den Pyrrhotingabbros mit dem Magnesiumgehalt und nicht, wie man erwarten könnte, mit dem Eisengehalt der begleitenden Olivine und Hypersthene steigt und fällt. Ist kein Sulfid im Magma enthalten, so bleibt das Nickel im Olivin, also im Gesamt magma fein verteilt. Es erfolgt bei der Erstarrung keine Konzentration zu einer bauwürdigen Lagerstätte. Auch bei der Serpentinisierung wird das Nickel noch nicht konzentriert, wenn aber dann der Serpentin unter Magnesitbildung zersetzt wird, bleibt das Nickel im Zersetzungsrückstand des Serpentin, dem sog. Roten Gebirge, und wird dadurch relativ angereichert. Es bildet mit der Kieselsäure kolloide Nickelhydrosilikate und es entstehen die Nickellagerstätten vom Typus Neu-Kaledonien.

In eisenreichen Gesteinen ist das Sulfid stets im wesentlichen Magnetkies, in eisenarmen findet man Pyrit, da Pyrit im Sinne der Bindung des Schwefels an Eisen eine „eisensparende“ Verbindung ist. Z. B. findet sich im Gestein von Sudbury in den unteren noritischen Teilen des Massivs Magnetkies, in den oberen mikrogranitischen in geringer Menge Schwefelkies. Kobalt geht bei der Differentiation gern in diesen pyritischen Anteil der sauren Differentiationen und kann dann mit den hydrothermalen Restlaugen abwandern (s. Teil III). Ist etwas Arsen im Gesamt magma, so vermag dies meist mit dem Kobalt und einem Teil des Nickels in den Restlösungen abzuwandern. Soweit es aber im basischen Gesteinsanteil verbleibt (was wohl bei Schwefelmangel eintritt), reißt es alles Nickel an sich und konzentriert es als magnetische Rotnickelkieslagerstätte im Serpentin (Malaga).

Recht häufig kommt es vor, daß eine Schmelze zwar bei normaler Ausscheidung und langsamer Abkühlung homogen bleibt, daß sie sich in unterkühltem Zustand aber in zwei nicht mischbare flüssige Phasen scheidet.

¹⁾ J. H. L. Vogt: Econ. Geol. 1923 S. 307—353.

Das Diagramm würde dann die in Abb. 24 gegebene Form annehmen. Die Kurve $a \times b$ liegt also unter der Kurve T_B-E . Diese letztere Ausscheidungskurve zeigt dann aber durch ihren S förmigen Verlauf die Annäherung des Entmischungsgebietes an. Der ganz flach geneigte, unter Umständen fast horizontale Verlauf des mittleren Teiles von T_B-E bedeutet, daß bei einer bestimmten Temperatur die Ausscheidung des B aus B-reicher Schmelze während der Abkühlung sehr schnell erfolgt (zwischen t_1 und t_2 scheidet sich soviel B aus, daß die Konzentration an B von 1 auf 2 sinkt. In

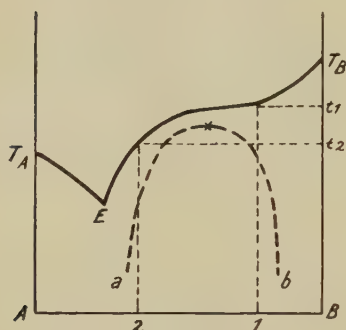


Abb. 24. Zweistoffsystem, das sich nur im unterkühlten Zustand in zwei nicht mischbare Schmelzen trennt.

einem binären Magma dieser Art würde also der größte Teil des B ganz plötzlich auskristallisieren, was sich natürlich in der Struktur des Gesteins außerordentlich stark geltend machen muß. Es ist anzunehmen, daß der hier vorliegende Fall außerordentlich häufig in der Natur eintritt.

Beispiele geologisch wichtiger Zweistoffsysteme.

1. Das Sillimanitsystem.

Die Verbindung $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ findet sich in der Natur in 3 Formen als Sillimanit, Andalusit und Disthen. Nur der Sillimanit konnte bisher aus

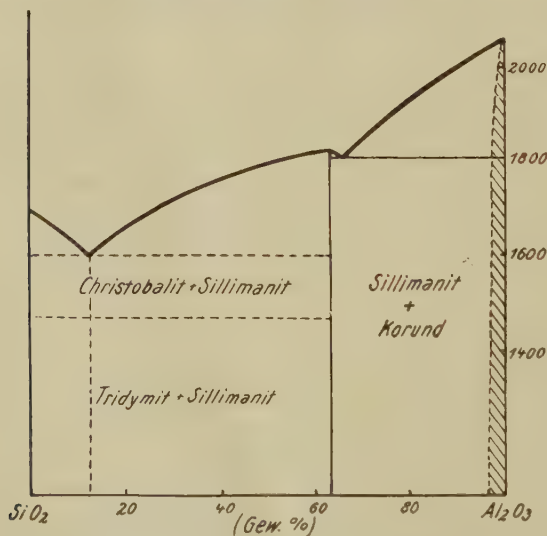


Abb. 25. Temperatur-Konzentrations-Diagramm des Sillimanit-Systems. (Nach Boeke-Eitel.)

Schmelzfluß künstlich dargestellt werden. Die beiden andern Mineralien gehen bei 1300° in Sillimanit über. Aber auch nachdem es gelang, bei Temperaturen unter 1300° durch Zusatz geeigneter Flußmittel die Verbindung $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ sich ausscheiden zu lassen, bildete sich Sillimanit. Über die chemisch-physikalischen Verhältnisse gibt das Diagramm Abb. 25 erschöpfende Auskunft. Es handelt sich also um den einfachen Fall eines

binären Systems mit einer kongruent schmelzenden Verbindung (vgl. Abb. 16). Die Verbindung ist der Sillimanit, und das Diagramm erscheint als zwei nebeneinander liegende Einzeldiagramme mit eutektischen Punkten: Korund-Sillimanit und Sillimanit-Quarz. Zunächst geht daraus hervor, daß Korund und Quarz nebeneinander nicht in einem Gestein existieren können, wenn bei seiner Entstehung Gleichgewicht geherrscht hat. Die beiden Stoffe müssen sich zu Sillimanit verbinden. Der eutektische Punkt der Mischung Sillimanit-Korund liegt ganz dicht an der Sillimanitordinate und nur ganz wenig unter der Schmelztemperatur dieses Mineralen. Aus jeder Schmelze, die mehr Al_2O_3 enthält als zur Sillimanitbildung nötig ist, scheidet sich also die überschüssige Tonerde fast restlos als Korund in Einzelkristallen aus, das Eutektikum besteht fast nur aus Sillimanit mit ganz wenig Korund. Erstausscheidung vom Sillimanit ist nur in einem ganz kleinen Konzentrationsintervall möglich bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Sillimanites nur wenig unterschreitet. Der Korund enthält aber stets eine Spur Al_2O_3 SiO_2 in fester Lösung (schraffierter Flächenstreifen an der Ordinate Al_2O_3).

Die Schmelzpunktniedrigung des Sillimanites bei Überschuß an SiO_2 ist ziemlich beträchtlich. Es scheidet sich auch viel Sillimanit aus, ehe das Eutektikum erreicht ist, das aus etwa $\frac{4}{5}$ SiO_2 und $\frac{1}{5}$ Sillimanit besteht. Die Kieselsäure bildet zunächst Christobalit, wird aber, wenn Unterkühlung die Erstarrung verzögert, als Tridymit ausgeschieden.

2. Das Forsterit-Klinoenstatit-System.

Zwischen den Radikalen SiO_2 und MgO gibt es zwei chemische Verbindungen, den Forsterit Mg_2SiO_4 und der Klinoenstatit MgSiO_3 (Abb. 26). Zwischen Periklas (MgO) und Forsterit besteht ein einfaches chemisch-physikalisches Verhalten mit einem Eutektikum, dessen Zusammensetzung und Schmelzpunkt allerdings dem Forsterit sehr nahe steht. Reines MgO ist sehr schwer schmelzbar, daher kommt es, daß sich erst fast alles Magnesiumoxyd als Periklas ausscheidet, ehe der sehr forsteritreiche Rest als eutektische Mischung erstarrt und daß Zugabe geringer Mengen von MgO den Schmelzpunkt des Forsterites nur wenig erniedrigt.

Klinoenstatit schmilzt inkongruent, daher nimmt die linke Seite des Diagramms für $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ nach Andersen und Bowen¹⁾ die Form des Diagrammes Abb. 17 bzw. 18 an.

Der Umwandlungspunkt D liegt aber ganz nahe am Schmelzpunkt und an der Konzentrationsordinate MgSiO_3 . Es scheidet sich also bei der Abkühlung wenig mehr Forsterit aus als nötig ist, die Zusammensetzung der Restschmelze auf MgSiO_3 zu bringen. An dem Umwandlungspunkt, in dem sich der Klinoenstatit primär auszuschcheiden beginnt, herrscht also nur ein ganz kleiner Kieselsäureüberschuß. Dieser Überschuß wird, wie wir auf

¹⁾ O. Andersen und N. L. Bowen: Zschr. f. anorg. Chemie 1914 S. 283.

S. 92 sahen, dazu verwendet, einen Teil des eben gebildeten Forsterites in Klinkenstatit umzuwandeln, d. h. einen Teil des Forsterites unter Neubildung von Klinkenstatit zu resorbieren. Doch ist diese Resorption nur sehr gering. Klinkenstatit scheidet sich in Einzelkristallen nach Unterschreitung des Umwandlungspunktes nur noch ganz wenig aus, weil sehr bald der eutektische Punkt (mit gleichzeitiger Auskristallisation von viel Mg Si O_3 und wenig Si O_2) erreicht wird. Kieselsäurereiche Schmelzen scheiden zunächst Si O_2 als Christobalit aus und zwar soviel, bis der dem Klinkenstatit recht nahe

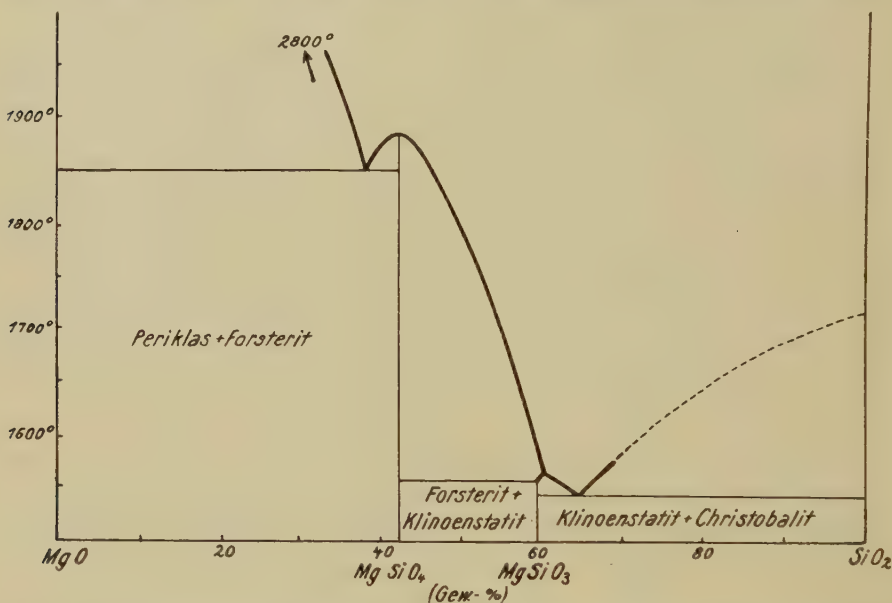


Abb. 26. Temperatur-Konzentrations-Diagramm des Forsterit-Klinkenstatit-System.
(Nach Andersen und Bowen.)

liegende eutektische Punkt erreicht ist. Im wesentlichen bildet sich also hier erst Quarz (bzw. Christobalit) und dann Enstatit. Quarz mit Forsterit kann natürlich in Eruptivgesteinen nicht zusammen vorkommen.

Das Forsterit-Klinkenstatit-System kommt in der Natur nicht vor, stets findet sich als 3. Komponente Fe O und als 4. meistens Ca O , so daß sich also das enorm wichtige Vierphasensystem Olivin-Augit herausbildet. Zum Verständnis dieses Vierphasensystems ist aber die Kenntnis des binären Systems Mg O—Si O_2 unerläßlich.

3. Die Spinelle.

Das System $\text{Mg O—Al}_2\text{O}_3$ ist in seinem Verhalten recht übersichtlich. Es gibt nach Rankin und Merwin¹⁾ nur eine Verbindung $\text{Mg O Al}_2\text{O}_3$,

¹⁾ G. A. Rankin und H. H. Merwin: Journ. Amer. Chem. Soc. 1916 S. 571.

deren Schmelzpunkt bei ungefähr 2135° liegt. Mit Mg O (Periklas) zusammen kristallisiert sie nach dem einfachen Eutektschema aus. Das Eutektikum hat 45% Mg O und schmilzt bei 2030° (vgl. Abb. 27). Schmelzen, die aluminiumreicher sind als der Spinell bilden bis zu 92% Al_2O_3 gehalt Mischkristalle. Der eutektische Punkt zwischen Spinell und Korund liegt dementsprechend sehr nahe am letzteren. Erst bei mehr als 98% Al_2O_3 scheidet sich Korund als primärer Kristall aus und ebensoweit muß die Schmelze durch Al reiche Spinellmischkristalle an Mg O verarmt sein, ehe das Korund-Spinell-Eutektikum zum Erstarren kommt. Übrigens nimmt auch der Korund eine Spur von Mg O durch Mischkristallbildung auf und zwar entsteht dabei der sonst selten zu beobachtende hexagonale β -Korund (α -Korund ist ditrigonal). Im Diagramm ist aber dieses schmale Streifchen nicht darstellbar. Die natürlichen Spinelle enthalten alle als Vertreter des Mg O etwas Fe O, oft auch Zn O oder Mn O, als Vertreter des Al_2O_3 etwas Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 . Mit dem Eintreten dieser Verbindungen ändern sich die am reinen Mg O — Al_2O_3 system beobachteten Eigenschaften,

jedoch, soviel man bis jetzt weiß, nicht sehr wesentlich. Ein Spinell ist seinem Wesen nach auch der Magnetit $\text{FeO Fe}_2\text{O}_3$.

Nach der Seite eisenreicherer Verbindungen als Fe_3O_4 , also zwischen Fe O und Fe_3O_4 ist das System noch nicht untersucht worden. Es bietet auch, da Fe O frei nicht vorkommt, wenig Interesse. Es scheint eine Mischkristallbildung im Sinne der Entstehung von Magnetit mit geringem Überschuß an Fe O möglich zu sein. Besonders interessiert indessen die Beziehung zwischen Magnetit und Eisenglanz. Magnetit schmilzt erst bei $1527\text{--}1538^{\circ}$ bei 525° verliert er aber bereits seine magnetischen Eigenschaften, ohne daß an dieser Stelle ein sonst deutlich bemerkbarer Umwandlungspunkt liegt. In sauerstoffreicher Atmosphäre oxydiert der Magnetit oberflächlich zu Fe_2O_3 und diese Oxydation kann, wie wir am Martit sehen, den ganzen Magnetitkristall ergreifen.

Die Homogenität der Martitkristalle weist darauf hin, daß Fe_2O_3 mit Fe_3O_4 Mischkristalle bilden kann und das Experiment ergibt, daß in der

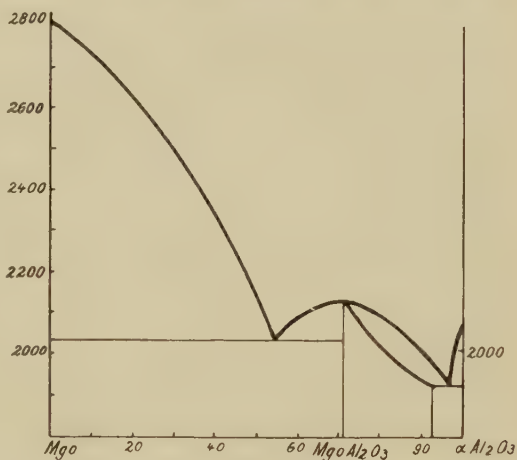


Abb. 27. Temperatur-Konzentrations-Diagramm des Spinell-Systems. (Nach Rankin und Merwin.)

Tat bis zu 31,8% Fe O Gehalt solche Mischkristalle existieren. Für kontinuierlichen Übergang zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 spricht auch die Leichtigkeit, mit der im Kontaktbereich Hämatit in Magnetit überzugehen vermag.

Über die Entstehung von magnetischem Eisenglanz unterrichtete uns neuerdings Frebold¹⁾ auf Grund älterer Arbeiten von Hilpert²⁾. Es wird bei Oxydation von Magnetit (Eisenoxydulferrit $\text{Fe O Fe}_2\text{O}_3$) die Bildung eines Ferriferits ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$) angenommen, die, wie alle Ferrite, stark magnetisch ist.

Das System Fe—S.

Dieses System ist noch nicht in allen Einzelheiten durchforscht. Namentlich kennt man noch nicht die Stellung der Verbindung Fe S_2 (Pyrit) in diesem System, da dieses Mineral schon bei sehr niedriger Temperatur, weit unter seinem Schmelzpunkt, dissoziiert. Obwohl Pyrit als Ausscheidung in Magmen vorkommt, muß bei den Temperaturen der schmelzenden Silikate der Partialdruck des S in dieser Verbindung enorm hoch sein. Der experimentellen Forschung stellen sich also große Schwierigkeiten entgegen. Aus dem Gebiet zwischen Fe S und S weiß man nur, daß das Einfach-Schwefeleisen Schwefel gelöst in sich aufnehmen kann und zwar bis zur Höhe von 6%, weshalb denn auch der natürliche Magnetkies mehr S enthält als der Formel Fe S entspricht.

Der Teil des Systems zwischen Fe und Fe S ist genauer durchforscht. Er hat jedoch praktischen Wert nur für die Meteoritenforschung. Fe S vermag, ebenso wie es S aufnehmen kann, auch Fe bis zum Betrage von 7% zu lösen. Der eutektische Punkt der Kombination Fe—Fe S liegt bei 980° und 21% Fe. Bei der Erstarrung einer eisenreicheren Schmelze scheint eine Entmischung in flüssigem Zustande einzutreten, allerdings erst im unterkühlten Zustande. Die Erstarrungskurve hat ungefähr den in Abb. 24 dargestellten Verlauf. Diese Beobachtung ist deshalb von großer Bedeutung, weil die Struktur vieler Eisensulfide (Troilit) enthaltender Meteorite durchaus derjenigen einer erstarrten Emulsion, also einer innigen Durchdringung zweier nicht mit einander mischbaren Flüssigkeiten gleicht.

c. Die Erstarrung von Dreistoffsystemen.

Die Zusammensetzung von Dreistoffsystemen stellt man am einfachsten in der Form des Konzentrationsdreiecks dar, eines gleichseitigen Dreiecks, in dem jeder der 3 Eckpunkte einer der 3 Komponenten entspricht, jede Seite einer Mischung je zweier Komponenten ohne Zutritt der dritten, so

¹⁾ G. Frebold: Über magnetischen und nichtmagnetischen Eisenglanz. Zentralblatt f. Min. Geol. usw. 1926 A. S. 314—321.

²⁾ S. Hilpert: Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und magnetischen Eigenschaften bei Eisenverbindungen. Ber. Deutsch. Phys. Ges. 7 (1909) S. 293—299.

daß wie im Osannschen Dreieck der Petrographen jede beliebige Mischung der 3 Komponenten durch einen Punkt der Dreiecksfläche dargestellt ist.

Das Temperatur-Konzentrationsdiagramm wird dann ein Prisma, also eine räumliche Figur (Abb. 28.) Die 3 Seiten AB, BC, CA stellen sich als die flächenhaften Konzentrationsdiagramme der Komponenten A und B, B und C, C und A dar. Die Oberfläche des Temperatur-Konzentrationsprismas ist natürlich eine krumme Fläche bzw. ein System von krummen Flächen. Von jedem eutektischen Punkt der Seitenflächen (binären Eutektikum) läuft eine „eutektische Linie“ ins Innere des Prismas und zwar nach abwärts gerichtet, da die Hinzufügung einer dritten Komponente C zum Eutektikum von A + B dessen Schmelzpunkt noch weiter erniedrigt. Die drei eutektischen Linien treffen sich in

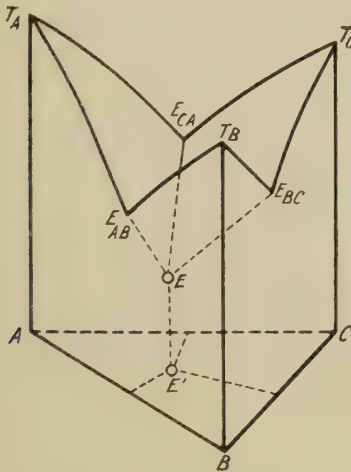


Abb. 28. Temperatur-Konzentrations-Diagramm eines Dreistoffsystems.
(Projektivisch dargestellt.)

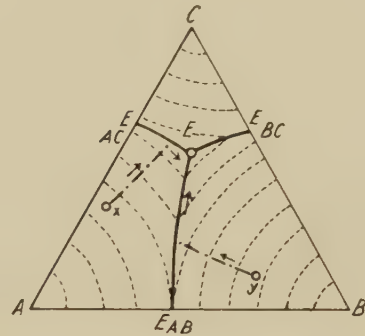


Abb. 29. Isohypsendarstellung der Sättigungsfläche eines Diagramms nach Art der Abb. 28 mit Angabe der Kristallisationsbahn zweier Schmelzen x und y.

einem Punkte E, dem „ternären Eutektikum“, dessen Projektion auf das Grunddreieck die chemische Zusammensetzung dieses Eutektikums angibt, dessen Höhe über dem Grunddreieck die niedrigste für eine Mischung der 3 Komponenten mögliche Schmelztemperatur darstellt. Da nun die räumliche Darstellung eines solchen Konzentrations-Temperaturprismas recht umständlich ist, so bildet man am einfachsten nur die Endfläche des Prismas, die „Sättigungsfläche“ ab und zwar in der jedem Geologen ge-läufigen Darstellung durch Niveaulinien, von denen jede einem horizontalen Schnitt durch das räumliche Gebilde entspricht (Abb. 29.)

Kühlt nun irgend ein Gemisch der 3 Komponenten von der Zusammensetzung, die dem Punkt x im Dreieck entspricht, ab, so tritt bei einer Temperatur, die der Niveaulinie im Durchstoßungspunkt der Vertikalen in x durch gekrümmte Endflächen entspricht, Sättigung ein und es beginnt eine Aus-

scheidung. Diese erfolgt in der Falllinie der krummen Fläche, unter welcher der Punkt lag. Es scheidet sich also A ab, während das relative Verhältnis von B und C erhalten bleibt (der Winkel C A B wird durch die Linie, die in ihrer rückwärtigen Verlängerung durch den Punkt A geht, in der durch das Verhältnis von B:C im Gemenge A B C vorgeschriebenen Weise geteilt). So wie die eutektische Linie, die vom eutektischen Punkt für A + C ausgeht, erreicht wird, scheidet sich dieses Eutektikum, also sowohl A als C aus, die „Kristallisationsbahn“ verläuft nun weiter im Gefälle dieser eutektischen Linie und wandert durch Ausscheidung von A und C so lange gegen den Punkt B hin, bis das ternäre Eutektikum erreicht ist. Sinkt die Temperatur weiter, so erstarrt der Rest der ganzen Masse (falls keine Unterkühlung eintritt), als diese ternäre eutektische Mischung. Ganz analog verhält sich der Punkt y.

In den drei Flächen  scheidet sich also jeweils nur die eine Komponente, in den 3 eutektischen Linien je zwei Komponenten, im ternären Punkt scheiden sich alle 3 gleichzeitig aus. Die sich ausscheidenden Stoffe stehen mit der Schmelze im Gleichgewicht, die Phasenregel erweist sich also auch hier als formale Leitregel. Schmelze und 1 Komponente lassen 2 Freiheiten, sind also durch 2 dimensionale Gebilde (Flächen) gekennzeichnet, Schmelze und 2 Komponenten lassen eine Freiheit (Linie). Das Gleichgewicht zwischen der Schmelze und 3 Komponenten läßt keine Freiheit, stellt sich also als ein ganz bestimmter Punkt im Raumdigramm dar.

Die außerordentlich verschiedenen Formen, welche die Sättigungsfläche des ternären Konzentrations-Temperaturdiagrammes annehmen kann, sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Man findet sie sehr ausführlich in Boeke-Eitels Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Es seien hier nur 4 Fälle kurz angedeutet, um das Prinzip der Darstellungsart zu erläutern. Gibt es zwischen A und B eine kongruent schmelzende Verbindung (A B), so nimmt die Prismenseite A B die auf S. 92 in Abb. 16 wiedergegebene Form an. Demgemäß erhebt sich auf der Sättigungsfläche zwischen A und B ein Höhenrücken, (Abb. 30.) Es gibt zwei eutektische Linien zwischen A und B, nämlich die Eutektika B (A B) und (A B) A und zwei ternäre Eutektika (A B) B C und (A B) A C. Je nachdem die Konzentration auf der einen oder anderen Seite der (geologisch gesprochen) Sattelachse C D liegt, streben die Kristallisationsbahnen dem einen oder dem anderen Eutektikum zu. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß der „Höhenrücken“ (A B) unter A und B untertaucht, ehe er die Fläche C erreicht, dann scheidet sich also die Verbindung (A B) bloß bis zu einer Temperatur T_m aus (Minimaltemperatur), sinkt die Temperatur weiter, so bildet sich nicht mehr die Verbindung (A B), sondern das Eutektikum A+B, wobei die Verbindung A B wieder

aufgezehrt wird (Abb. 31). Besteht eine ternäre kongruent schmelzende Verbindung (A B C), so erhebt sich in der Mitte der Sättigungsfläche eine Kuppel mit dem Gipfel M (Abb. 32.) Es gibt 3 ternäre Eutektika A (A B C)

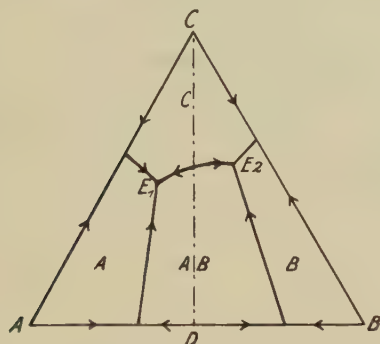


Abb. 30. Ternäres System mit binärer Verbindung A B.

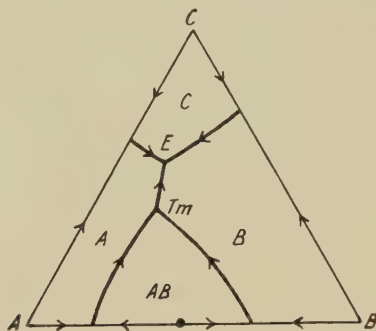


Abb. 31. Ternäres System mit binärer Verbindung, die ein Temperaturminimum ihrer Existenz (T_m) hat.

C und A (A B C) B und B (A B C) C. Die 3 eutektischen Linien haben je einen Sattelpunkt, von dem aus sie nach den beiden benachbarten eutektischen Punkten abfallen. Natürlich entspricht der Gipfelpunkt M im Grunddreieck der chemischen Zusammensetzung der ternären Verbindung (A B C),

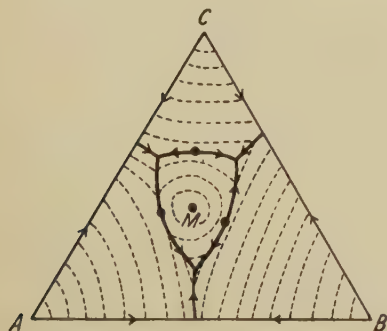


Abb. 32. Ternäres System mit kongruent schmelzender ternärer Verbindung.

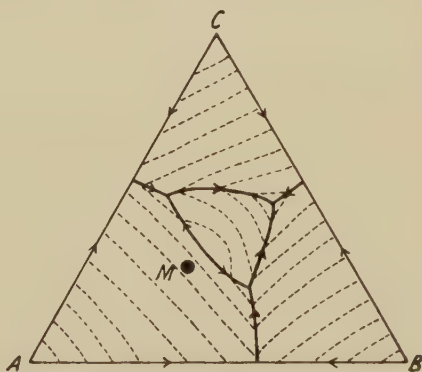


Abb. 33. Inkongruent schmelzende ternäre Verbindung.

denn für die reine Verbindung muß der Schmelzpunkt ein Maximum sein, jede Beimengung von A, B oder C bedingt eine Schmelzpunktniedrigung. Der Punkt M kann aber auch außerhalb der Existenzfläche der ternären Verbindung liegen, d. h. dann, der Schmelzpunkt der ternären Verbindung

liegt nicht in der Gleichgewichtsfläche oder mit anderen Worten, die Verbindung zersetzt sich, ehe sie ihren Schmelzpunkt erreicht, sie schmilzt inkongruent (Abb. 33).

Beispiele geologisch wichtiger Dreistoffsysteme.

Eines der interessantesten mineralischen Dreistoffsysteme ist dasjenige SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Dies sei durch das beistehende Diagramm (Abb. 34) nach Rankin und Merwin erläutert, SiO_2 tritt als Christobalit bzw. Quarz auf, MgO als Periklas Al_2O_3 als Korund, zwischen SiO_2 und MgO bestehen die beiden Verbindungen Forsterit (Mg_2SiO_4) und Klinkenstatit,

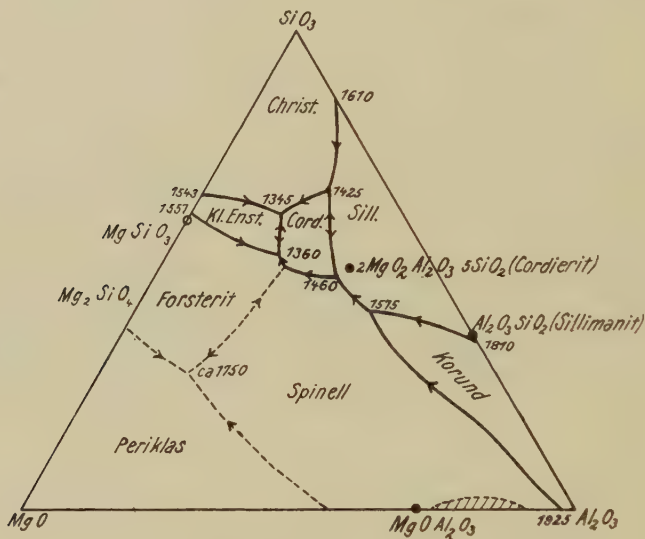


Abb. 34. Das ternäre System SiO_2 , Al_2O_3 , MgO .
(Nach Merwin und Rankin.)

MgSiO_3 (vgl. S. 101) zwischen MgO und Al_2O_3 die Verbindung Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (vgl. S. 102) zwischen Al_2O_3 und SiO_2 die Verbindung Sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) (vgl. S. 100). Als einzige ternäre Verbindung ist der Cordierit 2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2 zu erwähnen. Die Verbindungen Klinkenstatit und Cordierit schmelzen inkongruent, was sich dadurch im Diagramm kenntlich macht, daß die darstellenden Punkte ihrer chemischen Zusammensetzung außerhalb ihres Existenzfeldes in der Sättigungsfläche liegen und daß dieses Existenzfeld keinen Gipfelpunkt hat, ganz analog den Verhältnissen des Diagrammes einer inkongruent schmelzenden binären Verbindung (vgl. Abb. 33).

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse des ternären Systems SiO_2 , Al_2O_3 , CaO . Zwischen SiO_2 und Al_2O_3 liegt wieder bloß das Silli-

manitfeld. Zwischen Al_2O_3 und CaO gibt es außer dem Spinell drei weitere, in der Natur nicht vorkommende Aluminate, wodurch sich der Spinellbezirk wesentlich kompliziert. Die wesentlichsten Kalksilikate sind Ca_2SiO_4 und CaSiO_3 . Letztere Verbindung (Wollastonit bzw. bei hohen Temperaturen Pseudowollastonit) bildet mit SiO_2 ein Eutektikum, dessen Schmelzpunkt unter 1470° liegt. Das Existenzbereich des reinen SiO_2 zerfällt daher in zwei durch die Temperaturisophyse 1470° getrennte Felder für Christobalit und Tridymit (vgl. S. 00). Die beiden in der Natur nicht vorkommenden

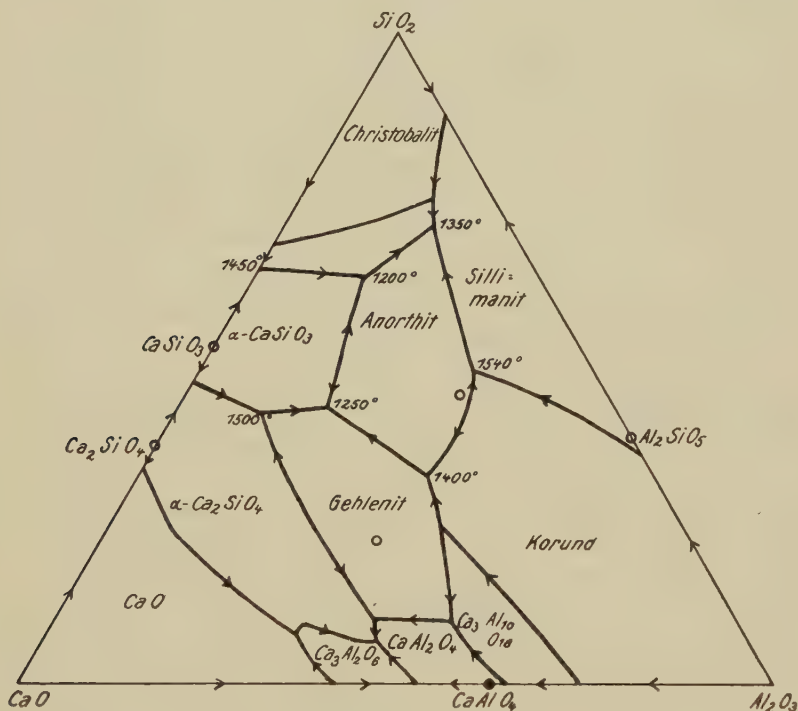


Abb. 35. Das ternäre System SiO_2 , Al_2O_3 , CaO . (Nach Rankin.)

Kalksilikate $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_3SiO_5 , haben nur ganz kleine Existenzfelder, in denen sie beide inkongruent schmelzend auftreten können. Wir geben ein von Rankin¹⁾ konstruiertes Diagramm in etwas vereinfachter Form unter Weglassung kleiner Existenzfelder von in der Natur unbekannten Verbindungen wieder (Abb. 35).

Die ternären Verbindungen des Systems sind Anorthit CaO , Al_2O_3 , 2SiO_2 und Gehlenit (CaO , Al_2O_3 , SiO_2), die beide als kongruent schmelzende Verbindungen große Existenzfelder einnehmen mit einem Schmelzpunkt der reinen Verbindung (Gipfelpunkt) von etwas über 1500° . Auffallend

¹⁾ G. A. Rankin und H. A. Merwin: Amer. Journ. of Sc. 1918 S. 301.

¹⁾ A. Rankin: Ztsch. f. anorgan. Chemie 1915 S. 213 und 327.

ist, daß in dem Diagramm eine in der Natur recht verbreitete ternäre Verbindung, nämlich der Grossular (3 Ca O , $\text{Al}_2 \text{ O}_3$, 3 Si O_2) fehlt. Direkt aus dem Schmelzfluß, ohne Unterkühlung scheint sich also dieses Mineral, das übrigens auch inkongruent schmilzt, nicht oder nur bei sehr hohen Drucken, wie wir sie im Laboratorium nicht herstellen können, zu bilden.

Die Alkalifeldspäte und Feldspatvertreter. Orthoklas-Leuzit, Albit-Nephelin sind Produkte des ternären Systems $\text{K}_2 \text{ O}$ bzw. $\text{Na}_2 \text{ O}$, $\text{Al}_2 \text{ O}_3$, Si O_2 . Diese Systeme sind noch nicht so vollkommen durchforscht wie die vorhergehend beschriebenen. Leuzit schmilzt inkongruent und das binäre Diagramm Leuzit— Si O_2 hat nach Morey und Bowen¹⁾ etwa die neben-

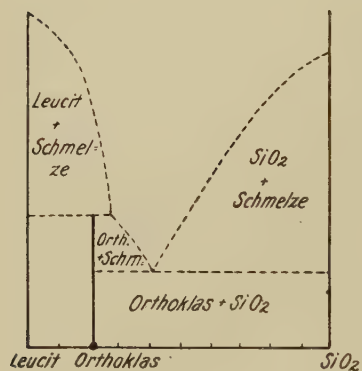


Abb. 36. Binäres System: Leuzit— Si O_2 . (Nach Morey und Bowen.)

stehende Form (Abb. 36). Aus ihm geht hervor, daß sich bei der Erstarrung jedes kalireichen Quarz-Feldspatgesteines zunächst in der Schmelze Leuzit bilden muß, der aber später unter Bildung von Orthoklas wieder aufgezehrt wird. Reste von Pseudomorphosen nach Leuzit hat man in der Tat im Gestein vom Loch Borolan in Schottland, dem Borolanit, gefunden.

Der Sanidin unterscheidet sich vom Orthoklas durch den geringen Achsenwinkel. Man kann diesen geringen Achsenwinkel im Orthoklas künstlich erzeugen, indem man ihn erhitzt. Also muß jeder Orthoklas ursprünglich unmittelbar nach seiner Erstarrung den kleinen Achsenwinkel gehabt haben und Sanidin ist ein Orthoklas, der durch eine Art von Unterkühlung diesen Achsenwinkel auch nach Abkühlung noch behalten hat.

Mikroclin ist ein polysynthetisch verzwilligter trikliner Kalifeldspat und man kann zeigen, daß der Orthoklas seine monokline Symmetrie durch eine bis ins ultramikroskopische gesteigerte Mikroklinzwillingsbildung erlangt. (Dasselbe Verhältnis besteht übrigens zwischen Enstatit und Klinkoenstatit.) Mikroclin findet sich bezeichnenderweise nur in den Tiefengesteinen und fehlt in den Ergußgesteinen, ein Analogon zu der gröber kristallinen Ausbildung der ersteren. Druck begünstigt die Umwandlung der ultramikroskopischen Orthoklasstruktur in die mikroskopisch entwirrbare Mikroklinstruktur, hingegen scheinen geringe isomorphe Beimengungen von Lithium und Rubidium zum Kalialuminiumsilikat im Sinne einer Verfeinerung des Zwillingsbaues also einer Erhaltung der Orthoklasstruktur zu wirken.

¹⁾ F. W. Morey und N. L. Bowen: The melting of Potash Feldspar. Amer. Journ. of Science 1922 S. 1.

Der Leuzit (K_2O , Al_2O_3 , $4SiO_2$) findet sich bekanntlich in zwei Modifikationen. Oberhalb 620° ist er regulär¹⁾, weswegen die Verbindung auch stets in regulären „Leuzitoedern“ auskristallisiert. Bei der Abkühlung unter 620° setzen sich dann diese Kristalle, da die Masse schon ringsum erstarrt, eine äußere Formänderung also nicht mehr möglich ist, in ein gesetzmäßiges Aggregat von rhombischen Kristallen, also in eine Paramorphose von β -Leuzit nach α -Leuzit um. Das im chemischen Aufbau dem Nephelin entsprechende Kaliumaluminiumsilikat Kaliophilit (K_2O , Al_2O_3 , $2SiO_2$) findet sich nur selten als vulkanisches Sublimationsprodukt.

Zwischen Orthoklas und Quarz liegt das wichtigste und wahrscheinlich einzige Eutektikum des ternären Systems. Man findet es in der Natur als die bezeichnende „Schriftgranit“ genannte Verwachsung der beiden Mineralien. Die mikropegmatitische Grundmasse der Granitporphyre und verwandter Gesteine ist wahrscheinlich eine echte Eutektbildung. Ob die großkristallinen Schriftgranite der Pegmatitgänge und miarolithischen Drusenbildung als echte Eutektika aufzufassen sind, steht noch dahin. Jedenfalls stellen sie eine gleichzeitige Ausscheidung von Orthoklas und Quarz dar, aber daß sie gelegentlich idiomorphe Einsprenglinge in einem jüngeren Mineralgemenge bilden, widerspricht der Auffassung dieser Gebilde als Eutektika im strengen Sinne des Wortes.

Den drei K Al silikaten Orthoklas, Leuzit, Kaliophilit entsprechen nur zwei in der Natur vorkommende Na Al silikate. Albit analog dem Orthoklas Na_2O Al_2O_3 $6SiO_2$ und Nephelin analog dem Kaliophilit Na_2O Al_2O_3 $2SiO_2$, das dem Leuzit entsprechende Molekül Na_2O Al_2O_3 $4SiO_2$ muß wohl vorhanden sein, aber man kennt es nicht als selbständiges magmatisches Mineral, sondern nur als isomorphe Beimischung zum Leuzit oder als den i. A. nicht magmatisch gebildeten Analzim. Der Nephelin entspricht meist nicht genau seiner Formel, sondern ist kieselsäurereicher und zwar vermag er nach den interessanten Studien Bowens²⁾ einen Überschuß von 0,21 Molekülen (2,21 statt 2,00) SiO_2 in fester Lösung aufzunehmen. Erst wenn das Magma einen höheren Kieselsäuregehalt hat, als diesem Maximum entspricht, tritt statt des Nephelins das kieselsäurereichere Mineral Albit auf.

Das Nephelinmolekül Na_2O Al_2O_3 $2SiO_2$ existiert auch analog dem Anorthit CaO Al_2O_3 $2SiO_2$ als trikliner „Natronanorthit“. Dieser, der sog. Carnegieit, ist künstlich hergestellt worden und man weiß, daß er sich bei einer Temperaturerniedrigung unter etwa 1248° in Nephelin umsetzt. In kieselsäurearmen Gesteinen kann also nach der Erkaltung freier Natronanorthit nicht existieren. In kieselsäurereichen tritt mit dem Albit Anorthit in isomorpher Mischung, d. h. es tritt Plagioklas auf.

¹⁾ Bestimmung des Umwandlungspunktes durch R. Großmann. Dissert. Leipzig 1917.

²⁾ Bowen: Am. Journ. of Science 43 (1917) S. 128.

Die Pyroxene stellen sich im allgemeinen als Verbindung von SiO_2 mit je einem der 3 Oxyde MgO , CaO , FeO dar. Da es alles Metasilikate sind, kann man sie auch als Dreistoffsystem von MgSiO_3 CaSiO_3 FeSiO_3 auffassen. Ihre Analysenpunkte liegen nach Sosman¹⁾ dann an den in Abb. 37 wiedergegebenen Stellen des Dreiecks. Die Ringe innerhalb der Kurve entsprechen Pyroxengesteinen, die aus diopsidischen und enstatitischen Pyroxenen zusammengesetzt sind. Schmelzen in diesem Gebiet erstarren also ähnlich

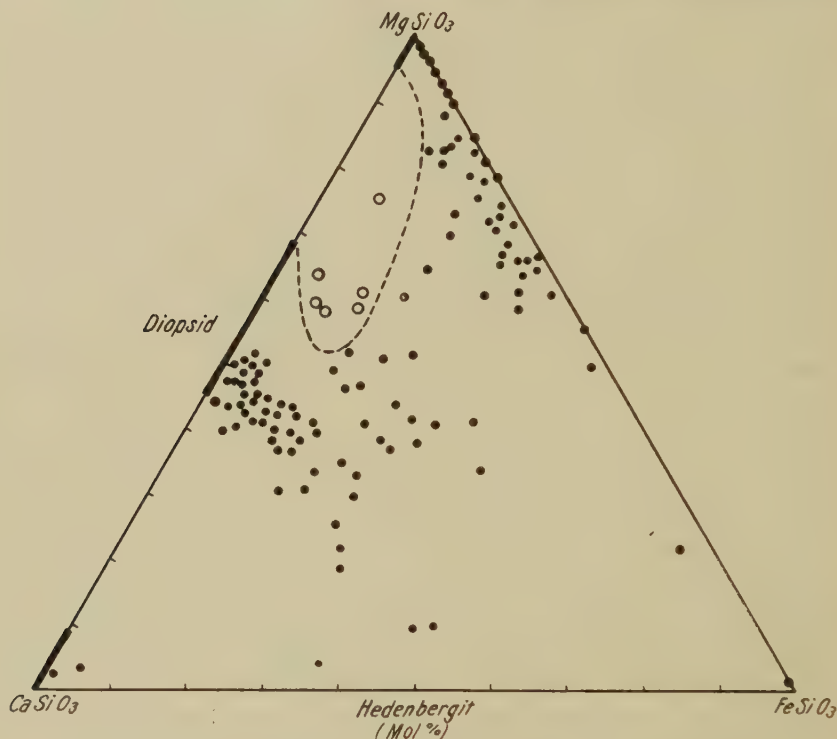


Abb. 37. Analysenpunkte des Pyroxensystemes. (Nach Sosman.)

wie Eutektika unter gleichzeitiger Ausscheidung zweier Mineralien. Kalk-eisenpyroxen ist der Hedenbergit, Magnesia-eisenpyroxen der Bronzit und Kalkmagnesiapyroxen der Diopsid, den Bronziten entsprechen als niedere Kieselsstufen die Olivine. Auffällig ist, daß, wenn wegen Kieselsäure-mangel Olivin in Magma auftritt, dieses Mineral das Eisen mehr in sich konzentriert als der zusammen vorkommende Pyroxen. Dadurch erklärt sich die eigentümliche Tatsache, daß die rhombischen Pyroxene der sauren Gesteine viel eisenreicher sind als die der basischen Gesteine. Die rhombischen Pyroxene haben nach A. Weich²⁾ im Syenit und Trachyt 50%

¹⁾ R. B. Sosman: Journ. Wash. Acad. of Science 1911 S. 54.

²⁾ A. Weich: Tscherm. Min. Mitt. 32. 1914 S. 423.

Fe Si O_3 , im Gabbro und Basalt 30–25% Fe Si O_3 und im Peridotit und Limburgit 14% Fe Si O_3 . Die Olivine werden mit zunehmender Auskristallisation des Magmas, wie sich in ihrem zonaren Bau zeigt, immer eisenreicher, da der reine Magnesiaolivin (Forsterit) einen sehr hohen Schmelzpunkt hat und sich bereits unterhalb 1890° nicht mehr ohne Beimischung von $\text{Fe}_2 \text{Si O}_4$ ausscheiden kann.

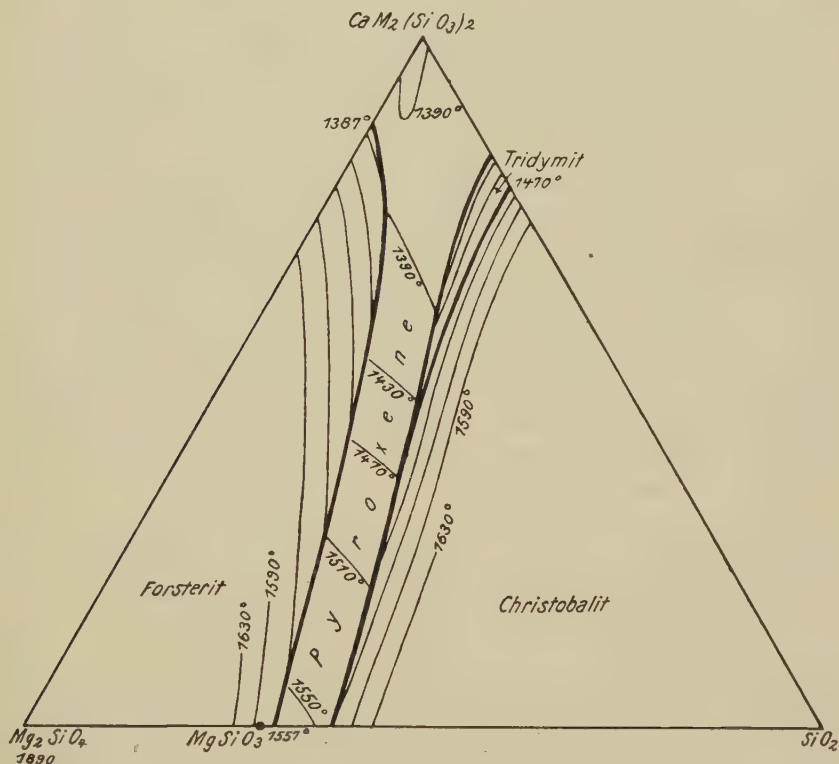


Abb. 38. Die Beziehungen der Pyroxene zu Forsterit und SiO_2 . (Nach Bowen.)

Ein sehr interessantes Bild ergibt sich, wenn man mit Bowen¹⁾ die eisenfreien Pyroxene als ein ternäres System von Diopsid, $\text{Ca Mg (Si O}_3)_2$, Forsterit $\text{Mg}_2 \text{Si O}_4$ und Kieselsäure darstellt (Abb. 38). Zwischen dem schwer schmelzbaren Forsterit (s. o.) und der ebenfalls schwer schmelzbaren Kieselsäure (unter 1470° Tridymit, über 1470° Christobalit) liegt ein leicht schmelzendes und in seinem Schmelzpunkt nur wenig variables Pyroxenfeld, zu dem die beiden Nachbarfelder steil abfallen. Das ganz flache Minimum der Schmelzbarkeit dieser Pyroxene liegt nahe beim Diopsidpunkt, d. h. also eine geringe Beimischung von Mg Si O_3 zum Diopsid erniedrigt den Schmelzpunkt nur wenig. Tritt mehr und mehr Klinkenstatitmolekül in die Misch-

¹⁾ N. L. Bowen: Zschr. f. anorg. Chemie, Bd. 20, 1914 S. 1.

krystalle ein, so steigt der Schmelzpunkt erst langsam, dann etwas schneller, bis zur Erreichung des Klinoenstatites (Mg Si O_3 zwischen $\text{Mg}_2 \text{Si O}_4$ und Si O_2) an.

Übrigens liegt der darstellende Punkt des Klinoenstatites außerhalb des Existenzfeldes der Pyroxene und auch die Verbindungslinie dieses Punktes, die darstellende Linie der Mischungen verläuft bis nahe an den Diopsidpunkt heran außerhalb dieses Feldes. Diese Kristalle schmelzen also inkongruent. Die magnesiareichen Pyroxene bilden sich daher nicht direkt aus der Schmelze, sondern es scheidet sich zunächst aus einer Schmelze, die in ihrer Zusammensetzung einem Punkte der Verbindungslinie entspricht, Forsterit aus, und erst wenn die Temperatur 1390° , d. h. den Schnittpunkt der Linie mit der Grenze des Pyroxenfeldes unterschreitet, beginnt Augitausscheidung unter Wiederaufzehrung des eben gebildeten Forsterites. Die Resorption schon gebildeter Olivine bei der Augitausscheidung ist in allen Augit und Olivin führenden Gesteinen eine häufig zu beobachtende Erscheinung und wurde, wie S. 79 gezeigt, von Hommel zum Ausgangspunkt einer besonderen Differentiationstheorie gemacht. Die Mischkristalle des Pyroxenfeldes sind mit Ausnahme derjenigen in der Nähe des Diopsidpunktes stets reicher an Mg Si O_3 als die koexistierende Schmelze. Daher ist auch, wie die Untersuchung der Dünnschliffe zeigt, der innere Teil der „Enstatitaugite“ reicher an Mg Si O_3 als deren äußere Partien.

Die vorstehende Betrachtung bezieht sich jedoch nur auf die Reihe Klinoenstatit—Diopsid. Mit Orthoenstatit bildet der Diopsid nur eine ganz kleine Mischkristallreihe mit sehr großer Mischungslücke.

Über das Wesen des Unterschiedes zwischen Tremolit und Diopsid ist man noch nicht ganz im klaren. Wahrscheinlich gehört zum Tremolit ein chemisch gebundener Wassergehalt, wie sich denn überhaupt die Hornblendes gegenüber den Augiten zumeist als Ausscheidungen aus nicht völlig entgasten Magmen (Magmen mit flüchtiger Komponente, siehe später) auffassen lassen.

d. Die Erstarrung von Vierstoff- und Mehrstoffsystemen.

Für Systeme von 4 oder mehr Komponenten versagt im allgemeinen die Möglichkeit graphischer Darstellung. Das ebene „Konzentrationsdreieck“ wird bei Vierstoffsystemen zum räumlichen „Konzentrations tetraeder“, wie wir es z. B. in Abb. 6 zur Darstellung der 4 Nigglichschen Basenwerte verwendet haben. Nur für die sog. reziproken Vierstoffsysteme lassen sich noch in verhältnismäßig einfacher Weise die physikalisch-chemischen Verhältnisse darstellen. Ein reziprokes Vierstoffsystem ist ein solches, welches etwa aus zwei Basenionen und zwei Säurenionen besteht, z. B. $\text{K}_2 \text{Mg SO}_4 \text{Cl}_2$. Wenn wir verlangen, daß die Gesamtlösung neutral sein, also zwischen ihnen chemisches Gleichgewicht herrschen soll, so ist jeweils durch 3 Komponenten die Menge der vierten gegeben. Es liegt also ein System mit 3 Variablen vor,

das sich leicht darstellen läßt. Für die Petrographie des Magmas haben solche reziproke Systeme nur ausnahmsweise Bedeutung, um so wichtiger sind sie für das Studium der Ausscheidung von Salzen aus Lösungen (vgl. Abschnitt 5).

Obwohl sich nun polynäre Systeme einer graphischen Darstellung und teilweise auch einer rechnerischen Verfolgung entziehen, muß doch gesagt werden, daß in der Natur, in den Magmen fast ausnahmslos solche Systeme vorliegen. Systeme von nur vier Komponenten sind unter den natürlichen Magmen schon eine Seltenheit und das Studium der Zwei- und Dreistoffsysteme hat nur einen allerdings sehr hohen theoretischen und informatischen Wert.

In vielen Fällen kann man quaternäre und höhere Systeme dadurch dem Verständnis näher bringen, daß man sie als ternäre oder noch niedrigere Systeme zusammengesetzter Komponenten auffaßt, wodurch man allerdings nur einen Ausschnitt aus den zwischen den x -Komponenten möglichen Kombinationen behandelt, diesen aber so wählen kann, daß er die in der Natur vorkommenden Prozesse besonders deutlich versinnbildlicht. Sehr aufschlußreich ist z. B. die Darstellung des Vierstoffsystemes Si O_2 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ Ca O Mg O als Dreistoffsystem von Magnesiasilikat ($\text{Mg}_2 \text{Si O}_4$ und MgSiO_3), Anorthit $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$ und Si O_2 . Wie sie uns in etwas anderer Darstellung, als sie hier gegeben wird, Andersen übermittelte (Abb. 39).

Die Verwandtschaft dieses Systemes mit dem der Enstatitaugit (Abb. 38) ist ganz augenfällig. Auch hier finden wir wieder den Klinoenstatitpunkt und seine Verbindungslinie mit dem Anorthitpunkt außerhalb des Klinoenstatitfeldes. In ziemlich weiten Grenzen der Magmenzusammensetzung wird daher auch hier Forsterit (bei gleichzeitigem Eisengehalt also Olivin) zuerst ausgeschieden und dann wieder resorbiert. Die genauen Untersuchungen von Andersen¹⁾ führten zu folgenden, mit den Beobachtungen an Gesteinsdünnschliffen in bestem Einklang stehenden Feststellungen:

Wenn Olivin in pyroxenhaltigem Gestein auftritt, so muß er im allgemeinen vor dem Pyroxen zu kristallisieren beginnen und seine Kristallisation muß vor derjenigen des Pyroxens abgeschlossen sein.

Die Olivinkristalle pyroxenhaltiger Gesteine müssen mehr oder weniger deutliche Korrosion erkennen lassen.

In gewissen olivin- und diopsidführenden Gesteinen ist Erstausscheidung Resorption und Wiederausscheidung, während der Abkühlung also das Auftreten von zwei Olivingenerationen möglich.

Wenn die Olivine durch die später gebildeten Pyroxene allseitig abgeschlossen und dadurch vor völliger Wiederauflösung geschützt sind, so kann im gleichen Gestein, das zuerst Olivin ausschied, zuletzt sogar freie Kieselsäure,

⁵⁾ O. Andersen: N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 40 (1916) S. 701.

also Quarz oder Tridymit gebildet werden. In der Tat beobachtete Hawker¹⁾ porphyrische Olivinkristalle in einem quarzreichen Dazit von Island, der mehr als 30% normativen (vgl. S. 60) Quarz enthielt.

Ebenso kann natürlich, wenn durch Schweredifferentiation die zuerst gebildeten Olivine im Magma absinken, eine kontinuierliche Gesteinsfolge entstehen, die unten aus Olivin und Hypersthen mit wenig basischem Feldspat, oben aus wenig Augit, saurem Feldspat und Quarz besteht, wie wir dies an

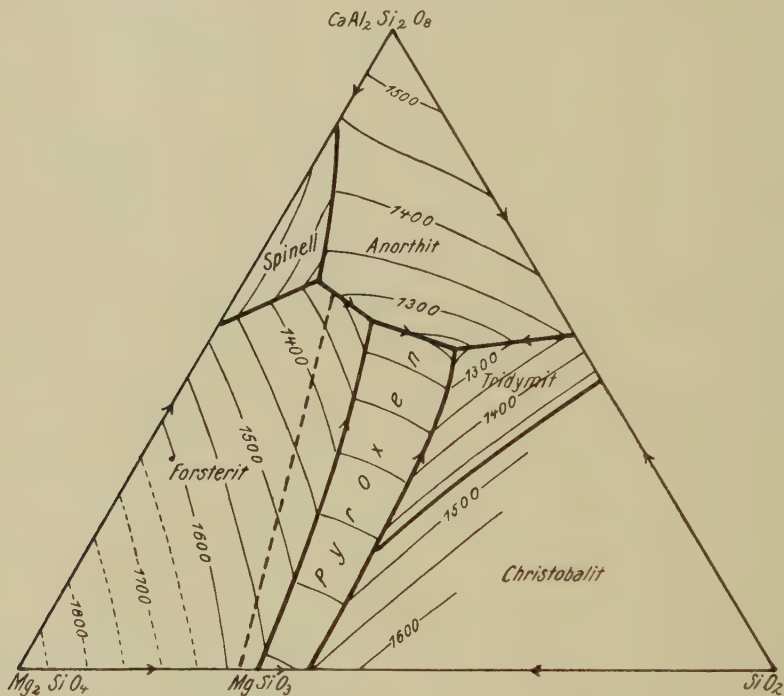


Abb. 39. Die Lage der Pyroxene im System Anorthit, Forsterit, SiO_2 .
(Nach einem Diagramm von Andersen.)

dem großen Noritmassiv kennen, in dem die Nickelmagnetkieslager von Sudbury eingeschlossen liegen.

Spinell deutet nicht unbedingt auf einen Aluminiumüberschuß, er tritt auch bei gewissen Mg: Ca proportionen auf, in denen sich rein stöchiometrisch das Magma noch als Gemenge von Anorthit und Olivin (sogar mit etwas SiO_2 daneben) berechnen läßt.

Ganz besonderes Interesse muß natürlich das quaternäre System SiO_2 Al_2O_3 CaO Na_2O erregen, da es die Kalknatronfeldspäte, die Plagioklase umschließt. Es stellt sich heraus, daß die Plagioklase ideale Mischkristalle von Anorthit und Albit sind, daß sich also für diese das Problem auf ein

¹⁾ J. Hawkes: Quart Journ. Vol. 80 Heft 4 S. 549.

reines Zweistoffsystem und sogar sehr einfacher Art reduziert. Das Diagramm der Plagioklasmischkristalle nach Bowen¹⁾ (Abb. 40) zeigt, daß die auskristallisierenden Kristalle stets erheblich anorthitreicher sind als die umgebende Schmelze, und daß also alle Feldspate einen zonaren Bau mit nach außen zunehmendem Gehalt an Na und damit auch an Kieselsäure haben müssen. Ein genaues Studium des Vierstoffsystemes wird auch wahrscheinlich Licht verbreiten über das komplizierte Verhalten schriftgranitischer Verwachsungen von Plagioklas mit Quarz. Auch die Myrmekite gehören hierher, als Reaktionsprodukte zwischen Plagioklasschmelzfluß und schon ausgeschiedenen Orthoklaskristallen (synantektische Bildungen nach Sederholm²⁾). Becke³⁾ wies darauf hin, daß wenn Orthoklassubstanz unter Basenaustausch in Kalknatronfeldspat übergeht, natürlich SiO_2 frei werden muß, da der anorthitische Anteil des Plagioklases weniger SiO_2 bindet als der Orthoklas.

Zeigen uns die schriftgranitischen Verwachsungen von Plagioklas mit Quarz das Verhalten des Vierstoffsystemes bei einem Überschuß von SiO_2 über den Plagioklashedarf hinaus, so treten bei Mangel an SiO_2 interessante Eutektika von Nephelin und Anorthit auf, wobei aber Nephelin beträchtliche Anorthitmengen unter Mischkristallbildung in sich aufnehmen kann und auch der Anorthit Spuren von $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ in sich aufnimmt. Außerdem werden die

Schmelzkurven noch kompliziert durch einen Knick, den sie infolge der Umwandlung des Nephelins in Carnegieit bei Temperaturen über 1350° zeigen (näheres siehe Boeke-Eitel, Grundlagen der chemisch-physikalischen Petrographie Abb. 154 S. 265).

Das System $\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O Na}_2\text{O}$ zerfällt wieder je nach der Kieselsäuremenge in 3 binäre Systeme. Bei 6 Molen SiO_2 handelt es sich um das Anorthoklasproblem (Mischkristalle von Orthoklas mit Albit), bei 4 Molen um die Bildung natronhaltiger Leuzite und bei 2 Molen SiO_2 um das Verhalten der binären Mischung von Nephelin- und Kaliophilitmolekülen. Der Orthoklas bildet Mischkristalle mit Albit oder auch Oligoklas-Albit, wobei jedoch

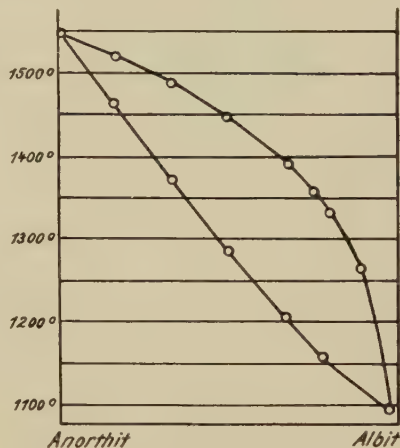


Abb. 40. Die Schmelz- und Erstarrungskurve der Plagioklas-Mischkristalle.
(Nach Bowen.)

¹⁾ N. L. Bowen: Amer. Journ. of Science, Bd. 35, S. 577.

²⁾ J. J. Sederholm: Bull. Can. Geol. Finlande 1916 Nr. 48.

³⁾ F. Becke: Tscherm. Min. Mitt. 27 (1908) S. 377.

der Kalkgehalt des gesamten Mischkristalles 3% Ca O nicht überschreiten kann. Es gibt einen dem Mikroklin entsprechenden natronhaltigen Kalifeldspat, den man Anorthoklas nennt, und einen monoklinen „Natron-orthoklas“. Meist ist jedoch der Anorthoklas nur bei höherer Temperatur stabil und entmischt sich nach der Abkühlung in der Art, daß in einem Orthoklasindividuum schmale spindelförmig sich auskeilende Albitlamellen

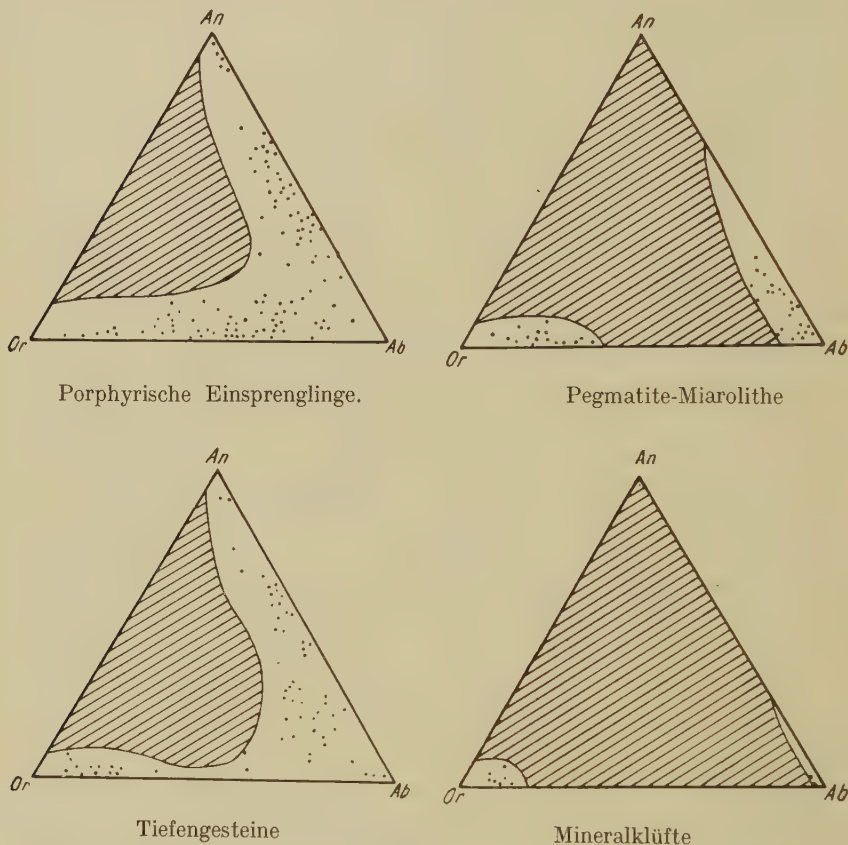


Abb. 41. Die Mischungslücke der Feldspate in verschiedenen Paragenesen.
(Nach Mäkinen.)

eingewachsen sind (Perthit bzw. Mikroperthit). Oft nimmt dabei die Orthoklassubstanz die Form des polysynthetisch verzwilligten Mikroklin an (Mikroklinperthit).

Ebenso wie Orthoklas eine gewisse Menge von saurem Plagioklas (Albit oder Oligoklasalbit) in fester Lösung aufnehmen kann, vermag auch saurer Plagioklas geringe Mengen von Kalifeldspatsubstanz aufzunehmen. Auch hier kann eine Entmischung eintreten, so daß schmale Orthoklasspindeln in einem Oligoklasalbit liegen. Man spricht dann von Antiperthit.

Sehr interessant ist im quinären System SiO_2 Al_2O_3 CaO K_2O Na_2O , also im Feldspatgebiet das Auftreten einer Mischungslücke, die sich mit abnehmender Temperatur immer mehr vergrößert. Fassen wir die Feldspäte in einem Dreistoffsystem aus Orthoklas, Albit und Anorthit zusammen, so ergibt sich nach den Untersuchungen Mäkinens¹⁾ für die Einsprenglingsfeldspäte nur eine allerdings sehr große Lücke zwischen Orthoklas und Anorthit. Zwischen Orthoklas und Albit einerseits und Albit-Anorthit andererseits bestehen alle

Mischungsverhältnisse, doch sind reine Orthoklase und reine Albite auffallend selten. In den Tiefengesteinen ist die Mischungslücke größer: Reiner Orthoklas und reiner Albit sind häufig, hingegen sind Anorthoklase, in denen K und Na ungefähr im Gleichgewicht stehen, nur sehr selten. In den Pegmatiten und Drusen findet man Orthoklase oft mit beträchtlichem Natrongehalt, aber keine Zwischenglieder zwischen Orthoklas und Albit. Der Kaligehalt der Albite bleibt sehr gering und der Anorthitgehalt geht nur ausnahmsweise bis zur Bil-

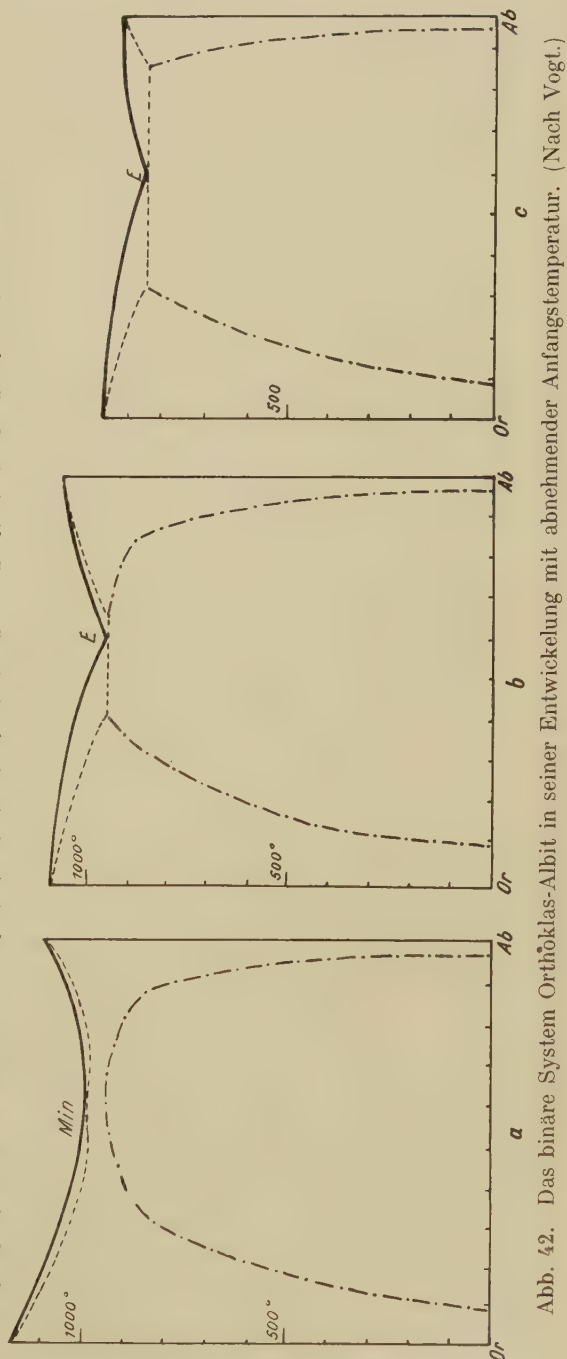


Abb. 42. Das binäre System Orthoklas-Albit in seiner Entwicklung mit abnehmender Anfangstemperatur. (Nach Vogt.)

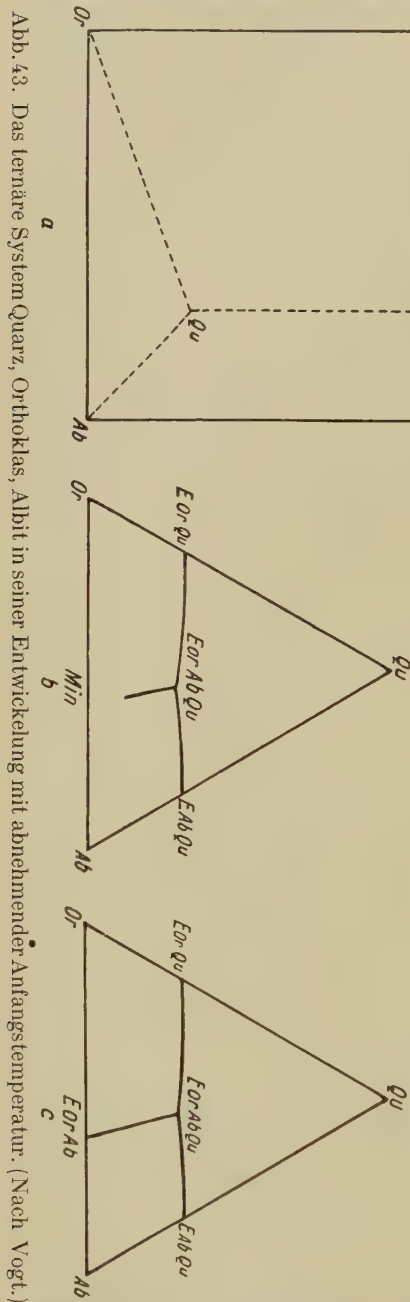
¹⁾ E. Mäkinen: Geol. Fören. Förhdl. 39 (1917) 122.

dung von eigentlichem Oligoklas. Die Feldspäte der Mineralklüfte sind nur fast reiner Orthoklas und reiner Albit mit geringen Spuren einer Anorthit-

beimischung. Aus der beifolgd. Darstellung (Abb. 41) ist das Verhalten sehr deutlich zu ersehen.

Vogt¹⁾ stellt diese Verhältnisse in einer Reihe von Diagrammen dar, die das binäre Konzentrationsdiagramm Ortho-

klas-Albit bei verschiedenen Anfangstemperaturen geben (die Anfangstemperatur der Kristallbildung ist hier abhängig vom Gasgehalt des Magmas). Bei hohen Temperaturen (wenig leichtflüchtige Komponente) besteht eine ununterbrochene Mischkristallreihe mit sehr geringer Differenz zwischen Magma und Ausscheidung (Schmelz- und Erstarrungskurve vgl. S. 94.) Bei etwas unter 1100° Anfangstemperatur geht das Minimum in ein Eutektikum über, das bei etwa 65% Albit liegt. Zunächst beherrscht dieses Eutektikum nur eine kleine Mischungslücke zwischen Orthoklas und Albit mit abnehmender Anfangstemperatur wird diese aber immer größer (Abb. 42). Das ternäre Diagramm Quarz, Orthoklas, Albit nimmt demgemäß für hohe Anfangstemperatur die Form der Abb. 43a und b an, die bei Erniedrigung der Anfangstemperatur in die Form 43c übergeht.



¹⁾ J. H. L. Vogt: The physical chemistry of the magmatic differentiation of igneous rocks II. Norske Videnskaps Akademi i Oslo, Mat. Nat. Kl. 1926 Nr. 4.

Es sei endlich noch erwähnt, daß es einen Bariumfeldspat, Zelsian gibt, der mit seiner Formel $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ vollkommen dem Anorthit entspricht, aber monoklin ist. Er bildet mit Orthoklas eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Reihe Orthoklas—Zelsian verhält sich also genau wie die Plagioklasreihe Albit—Anorthit, doch kommen in der Natur entsprechend der Seltenheit des Elementes Barium nur die bariumärmsten Mischungen der Reihe vor.

Besonders interessant sind die Verhältnisse beim Zusammenreffen von Kalkfeldspatsubstanz, Natronfeldspatsubstanz und Calcium-Magnesium-Metasilikat, ein Fall, der in der Natur in allen weitverbreiteten basaltischen und dioritischen Gesteinen vorliegt. Eigentlich handelt es sich, da SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO und MgO beteiligt sind, um ein Fünfstoffsystem. Man kann es indessen, so-

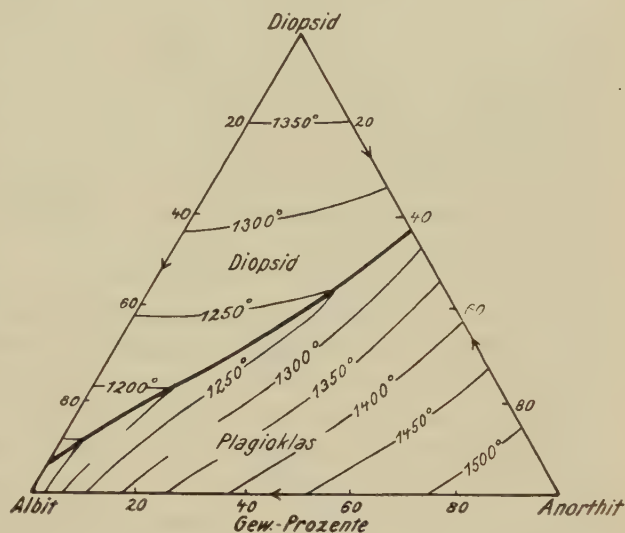


Abb. 44. Diopsid und Plagioklas im System Diopsid-Albit-Anorthit. (Nach Bowen.)

lange genügend SiO_2 zugegen ist, um alles Na_2O in Form von Albit zu binden, als ein Dreistoffsystem: Diopsid — Albit — Anorthit aufzufassen. Das Diagramm dieses Systems (Abb. 44) nimmt eine sehr eigenartige Form an: Es gibt hier nach Bowen¹⁾ keinen ternären eutektischen Punkt, sondern die eutektische Linie verläuft in gleichsinnigem Gefälle vom Diopsid-Anorthit-Eutektikum zu dem ganz dicht beim Albitpunkt liegenden Diopsid-Albit-Eutektikum. Alle Gabbro- und Dioritgesteine haben also kein Eutektikum, sondern streben bei ihrer Auskristallisation dem Extrem einer reinen Albit-Diopsid-Schmelze mit etwa 97% Albit und 3% Diopsid zu. Beim Übergang von basischem zu saurem Magma nimmt in dieser Gesteinsklasse ganz gesetzmäßig die Menge des farbigen Gemengteiles ab und gleichzeitig wird der Albitgehalt des begleitenden Feldspates immer größer. Leukokrate Gesteine mit basischen Plagioklasen, z. B. Anorthosite, können also nur entstehen, wenn soviel Al_2O_3 zugegen ist, daß es dem Diopsid einen Teil seines CaO unter Bildung von Anorthit vorenthält. Es wird dann meist ein Über-

¹⁾ N. L. Bowen: Amer. Journ. of Science 40 (1915) S. 161.

maß von Mg O eintreten, das sich in der Ausscheidung von Orthoaugit oder bei Kieselsäuremangel von Olivin als farbigen Gemengteil zu erkennen gibt, z. B. Forellenstein. Reicht der Si O₂ gehalt des Magmas nicht aus, um besonders bei reichlichem Na₂O gehalt den hohen Kieselsäurebedarf des Plagioklases zu decken, so tritt als Feldspatvertreter Nephelin ein. Dessen Auftreten bedingt aber eine sehr wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung der gleichzeitig auftretenden Kalkmagnesiasilikate. Der Nephelin wirkt nämlich auf den Diopsid kieselsäureentziehend. Einerseits bildet sich statt des Nephelins der kieselsäurereichere Analcim (oder bei Gegenwart von K₂O Natriumleuzit), andererseits entsteht statt Diopsid der kieselsäureärmere Olivin in der Form des calciumhaltigen Monticellites (Mg Ca) Si O₄. Weiterhin entsteht dann statt Diopsid der Al haltige Melilith.

Ist viel Diopsidsubstanz vorhanden, so kann also kein Nephelin entstehen, sondern es müssen sich Analcime oder Leuzit-Mischkristalle bilden. Ist viel Nephelin zugegen, so kann kein Diopsid, sondern nur Melilith und Olivin auftreten. Bei mittleren Gehalten beider Stoffe scheidet sich Olivin und Melilith aus und als Feldspatvertreter bleibt zuletzt ein dem Nephelin oder Analcim chemisch nahe stehendes Glas zurück. Wir dürfen also den Melilith trotz seines Al gehaltes nicht in die Reihe der Feldspatvertreter rechnen, sondern er ist ein kieselsäuresparendes Ca Mg silikat, ähnlich dem Olivin. Mit seinem Auftreten sind allerdings meist nur wenig eigentliche Feldspatvertreter (Nephelin oder Leuzit), sondern Analcim oder nephelinitoides Glas verbunden, so daß er früher oft für einen Vertreter des Feldspates gehalten wurde. Scheumann¹⁾ war wohl der erste, der diese Verhältnisse richtig erkannt hat.

4. Chemischer Einfluß des Nebengesteins auf die Erstarrungsprodukte des Magmas.

Die magmatischen Schmelzlösungen können natürlich unter Umständen mit dem Nebengestein, den Wänden des geologischen Behältnisses, in dem sie sich befinden, in chemische Reaktion treten. Die Veränderungen, die dabei das Nebengestein erleidet, gehören ins Gebiet der Metamorphose, die im letzten Abschnitt dieses Buches besprochen wird. Die Veränderungen des Magmas durch Aufnahme von Nebengesteinsgemengteilen führt zur Assimilation und zur Bildung „hybrider“ Magmen.

Im allgemeinen ist die chemische Assimilation wesentlich geringer als ein der modernen Petrographie ferner stehender Geologe vielleicht anzunehmen geneigt ist. Das hat zwei Gründe. Die Verflüssigung des Nebengesteins bei seiner Auflösung in dem angrenzenden Magma verbraucht eine sehr erhebliche Wärmemenge, daher werden nur solche Magmen wesentliche Schmelz-

¹⁾ K. H. Scheumann: Abh. Sächs. Akad. d. Wiss. math. phys. Kl. 32 (1913) S. 607.

wirkung ausüben können, deren Temperatur noch sehr hoch über der Ausscheidungstemperatur ihrer der Menge nach wesentlichsten Gemengteile liegt, anderenfalls würde die durch Aufnahme geringer Mengen des Nebengesteines erfolgende Temperaturniedrigung des Magmas zu lebhafter Ausscheidung des Hauptbestandteiles, d. h. zur Verfestigung des Schmelzflusses führen.

Zweitens vermag aber ein Magma natürlich solche Stoffe nicht mehr zu lösen, für die es selbst die Sättigung bereits erreicht hat. Ein Granit z. B., der ja als ältestes wesentliches Gemengteil den Biotit ausscheidet, vermag von dem Augenblick an, da die ersten Biotitflitterchen in seinem Magma sich ausscheiden, trotz seines sauren Charakters einen hochbasischen Biotitschiefer, den er etwa durchbricht, nicht mehr zu assimilieren. Ein solcher Granit kann aber nicht nur keinen Biotit mehr auflösen, sondern auch alle Molekeln, die wir auf S.70 als Vorstufen des Biotites kennen lernten, sind für ihn ebenfalls unangreifbar, z. B. Olivin, Pyroxen, Hornblende. Statt der Lösung können aber chemische Reaktionen des Nebengesteines mit dem Magma eintreten, die im allgemeinen in der Richtung wirken, daß diejenigen Molekeln entstehen, die im Magma der Ausscheidung gerade am nächsten stehen. Z. B. können sich durch Reaktion zwischen dem Magma und etwelchen Gemengteilen des Nebengesteines, etwa $MgCO_3$ neue Biotitmolekeln im Magma bilden und dadurch kann sich längs der Grenze des Magmakörpers eine biotitreiche oder in anderem Falle auch amphibolreiche Grenzzone bilden.

Auf solche Weise entstehen in den meisten Graniten jene eigentümlichen basischen Kugelschlieren oder „basischen Knödel“. Es sind dies faust-, kopf- oder rumpfgroße rundliche Partien im Granit, die viel reicher an Biotit sind als die Hauptmasse des Gesteines zumeist auch Hornblende, sowie statt des im Granit üblichen sauren Oligoklases einen viel kalkreicheren Plagioklas führen. Von vielen Petrographen werden diese Gebilde wegen ihrer chemischen, mineralogischen und oft auch strukturellen Ähnlichkeit mit gewissen Lamprophyren, als reine Differentiationsschlieren aufgefaßt. Das würde aber voraussetzen, daß sich das Silikatmagma in sehr weitgehendem Maße schon vor der Erstarrung in getrennte Magmen entmischt, daß also diese basischen Knödel sich wie nicht mischbare Öltropfen im Wasser schon lange vor ihrer Erstarrung im Schmelzfluß ausscheiden. Dem widerspricht die experimentelle Erfahrung und es widerspricht dem auch der oft recht erhebliche Unterschied im Mineralbestand benachbarter Schlieren. In vielen Graniten, z. B. in dem sehr oligoklasreichen Granit des Riesengebirges, findet man alle Übergänge von fast normalgranitischen, nur etwas biotitreicheren Kugeln zu hochbasischen, Andesin, Hornblende und viel Biotit führenden Gebilden, das Entscheidendste ist aber, daß sich auch Kugeln finden, die noch ganz und gar die Struktur eines Biotithornfelses aufweisen. Es ist daher

anzunehmen, daß diese Kugeln Partien im Granit sind, in denen ein Nebengesteinseinschluß assimiliert wurde, dessen Assimilationsprodukte sich aber im Magma wegen dessen hoher Viskosität nicht verbreiten konnten. Je granitähnlicher die Schlieren sind, um so mehr hat die Diffusion schon für Ausgleich zwischen dem Assimilationsprodukt und dem umgebenden Gesamt-magma gesorgt¹⁾.

Im allgemeinen erfolgt die Assimilation um so leichter, je ferner die Temperatur noch vom Sättigungspunkt der zur Assimilation vorliegenden Molekulart liegt. Die Wahrscheinlichkeit von Änderungen durch Assimilation ist also für die kieselsäurereichen Silikate, die in Tiefengesteinen meist zuletzt ausgeschieden werden, wesentlich größer als für die basischen, zuerst ausgeschiedenen Einzelmineralien. Ist das Gesamt-magma basisch, so kann es indessen viel leichter saure Nebengesteinsgemengteile aufnehmen und in sich (unter Zunahme der eigenen Azidität) assimilieren als ein saures Gestein basisches Material aufnehmen kann. Allerdings gilt dies genau nur für Tiefengesteine. Für Ganggesteine und Effusivgesteine verschieben sich die Verhältnisse dadurch, daß die basischen Gesteine wesentlich leichter schmelzbar sind, also bei viel geringerer Temperatur noch flüssig sind als die sauren. Das Magma eines Liparitganges wird daher meist eine viel größere Wärmemenge enthalten als dasjenige eines gleichmächtigen Basaltganges. Dies bedingt aber, daß Einschmelzung kleiner Nebengesteinsbrocken im Liparit leichter vor sich geht als im Basalt.

Die größere Assimilationskraft basischer Gesteine führte Daly zur Hypothese, daß alle Magmen in der Tiefe ursprünglich basisch seien. Er nimmt ein primäres basaltisches Magma an und will alle andern Gesteine durch Aufnahme von Nebengesteinstoffen aus diesem ableiten. Diese Hypothese würde eine außerordentlich große verfügbare Wärmemenge im basaltischen Urmagma voraussetzen. Immerhin können sehr weitgehende Änderungen des Stammagmas durch Einschmelzung entstehen. Die Nephelinsyenitpegmatite des Kristianiagebietes reichern sich z. B. am Kontakt gegen Augitporphyrite mit femischen Gemengteilen an, während sie im Kontakt mit Sandsteinen in quarzreiche Granitpegmatite übergehen²⁾. Im Odenwald ist Gabbro am Kontakt mit kristallinen Schiefern in Diorit, Hornblendegranit in Biotitgranit umgewandelt³⁾. Auf Kola geht Ijolith am Kontakt mit älterem

¹⁾ Echte Differentiationsbildungen sind hingegen z. B. die Kugelgranite von Korsika und verwandte Gebilde. Hier wird das basische Kugelzentrum von einer sauren aplitischen Hülle umgeben und bisweilen wiederholt sich dieser Wechsel noch mehrmals in peripherischer Anordnung. Der Vorgang erinnert sehr an die rhythmischen Fällungen, wie sie Liesegang beschrieben hat, setzt also wie diese ein stark viskoses Medium voraus, in dem die zwischen aplitischer und basischer Ausscheidung rhythmisch pendelnde Kristallisation erfolgte.

²⁾ Brögger: Zschr. f. Kristallographie Bd. 16 (1899).

³⁾ Klemm: Notizblatt. Ver. f. Erdkunde. Darmstadt. Bd. 27 (1906) H. 4.

Granit in Pyroxensyenit über.¹⁾ Der Hornblendegneis von Petzelsdorf im östlichen Riesengebirge zeigt am Kontakt mit Amphiboliten basischere Zusammensetzung.²⁾

Wenn ein Magma Sedimente assimiliert, so kann es bisweilen Stoffe in größerer Menge in sich aufnehmen, die sonst Eruptivgesteinen nur in geringerem Maße zukommen. Es kommt dann zur Auskristallisation magmafremder Mineralien. Ein aus dem Nebengestein aufgenommener Überschuß von Al_2O_3 bewirkt z. B. oft die Bildung von reichlichem Granat, in gewissen Syenitpegmatiten auch von Korund und in Granitpegmatiten von Andalusit oder Sillimanit. Ist reichlich Mg O vorhanden (z. B. bei Assimilation dolomitischer Mergel), so entsteht Spinell oder Cordierit. Sehr oft ist auch die Aufnahme eines Überschusses von Al_2O_3 Ursache für reichliche Biotitabscheidung. H. Ruedemann³⁾ beschrieb von der Reuth bei Gefrees im Fichtelgebirge einen extrem apatitreichen Granit, den er für eine durch Differentiation gebildete Randfazies des Granitmassives ansah. Genauere Forschungen G. Bergs⁴⁾ zeigten aber, daß der hohe Apatitgehalt nur in kleinen Partien und zwar gerade dort besteht, wo ein an Phosphoritkonkretionen reicher Silurschiefer gegen den Granit grenzt. Die apatitreichen Stellen im Granit sind also offenbar solche, von denen eine Phosphoritkonkretion eingeschmolzen wurde.

Besonders interessant sind die Fälle der nicht sehr häufigen Assimilation von Kalksteinen in Eruptivmagmen. Ist das Magma schon an Kalk gesättigt, enthält es z. B. einen kalkreichen Plagioklas und wenig Magnesia, die mit Kalk das Kalkmagnesiadoppelsilikat bilden könnte, so findet fast gar keine Einschmelzung von Kalk statt (und wenn die Restlösungen freien Abzug haben, auch keine wesentliche Bildung von Kalksilikat im Kontaktbereich). So beschreibt Reuning⁵⁾ aus Südafrika große Kalkschollen, die wenig verändert, nur stark marmorisiert schichtartig zwischen die Intrusionsdecken eines Granitlakkolithen hineingreifen. Hingegen ist der Granit von Querigut⁶⁾ in den Pyrenäen vom angrenzenden Kalkstein durch eine breite Zone basischer Gesteine, die offenbar durch Reaktion entstanden sind, getrennt. Während hier aus saurem Gestein eine basische Reaktionszone entstand, beschreibt Vogt⁷⁾ am Gabbropyroxenit von Hortavoer, also einem extremen Eisenmagnesiagestein, bezeichnender Weise eine feldspatreichere

¹⁾ Hackmann: Fenia 11. 2. Helsingfors 1894.

²⁾ Berg: Abh. Preuß. Geol. Landesanst. N. F. 68.

³⁾ Ruedemann: Die Kontakterscheinungen von Granit der Reuth b. Gefrees. N. Jb. Beil. Bd. 5.

⁴⁾ G. Berg: Die Rolle des Phosphors im Mineralreich. Arch. f. Lag. Forsch. Heft 28 S. 17.

⁵⁾ Reuning: Geol. Rdschau 1924 S. 236.

⁶⁾ Lacroix: Bull. Serv. Cart. geol. France Nr. 64 und 71.

⁷⁾ Vogt: Videnskap Selskap Skriftee. Krist. 1920.

Reaktionszone zwischen Eruptivgestein und Kalkstein. Besonders intensiv pflegt die Wirkung der Alkalitiefengesteine, insbesondere der Nephelinsyenite auf Kalkschichten zu sein.

Im Nephelinsyenit der Insel Alnö finden sich zahlreiche Kalkschollen, die von weiten Zonen eines eigentümlichen, an Kalkspatkristallen reichen Reaktionsgesteines umgeben werden. Die Richtigkeit der Auffassung des Kalkspates in diesem Gestein als magmatische Ausscheidung wurde in der ersten Zeit nach der Entdeckung sehr bezweifelt, wurde aber später durch Experimente, besonders von Eitel¹⁾, vollauf bestätigt. In dem überaus alkalireichen Magma wird alles Aluminium an K oder Na gebunden, es besteht also keine Möglichkeit zur Bildung von Anorthit, ebensowenig ist aber genügend Mg zur Bildung von Diopsid zugegen. Da ein Tiefengestein vorliegt, steht das Magma unter beträchtlichem hydrostatischen Druck, der dem garnicht sehr hohen Partialdruck der Kohlensäure im Calciumkarbonat entgegenwirkt. Wir wissen jetzt, daß bei 1289⁰ und einem Mindestdruck von nur 110 Atmosphären das Calciumkarbonat schmilzt, ohne sich zu zersetzen und mit Silikatschmelzen, die chemisch nicht mit ihm reagieren, vollkommen mischbar ist. Sehr häufig bildet sich sogar ein Silikatkarbonat (Cancrinit Mischkristall von $\text{Ca CO}_3 \cdot 3 \text{ Na Al Si O}_4$ und $\text{Na}_2 \text{ CO}_3 \cdot 3 \text{ Na Al Si O}_4$). Man findet schriftgranitische Verwachsungen von Kalzit mit Olivin und Ägirin und sogar Partien des Gesteins, die fast ganz aus Kalkspat bestehen und doch offensichtlich aus magmatischer Schmelzlösung erstarrt sind.

Daly, der, wie wir sahen, geneigt ist, alle Gesteinstypen aus einem basaltischen Magma durch Einschmelzung entstanden zu denken, sprach die Vermutung aus, es könnten alle extrem alkalireichen Magmen aus basaltischem Urmagma durch Einschmelzung von Kalkstein entstanden sein, derart, daß sich aus den Eisenmagnesiasilikaten des Basaltes mit dem Kalk Diopsid bildet, der durch gravitative Differentiation absinkt, so daß nur ein kiesel-säurearmes Alkalialuminiummagma, also ein Feldspatvertretermagma übrig bleibt. Hommel hingegen nimmt (vgl. S. 79) im Gegenteil eine Verhinderung der gravitativen Kristallisationsdifferentiation als Ursache für die Entstehung der Alkaligesteine an.

Wir sahen jedoch, daß bei Querigut die Einschmelzung des Kalkes zu ganz anderen Produkten führt. Es ist auch nicht recht einzusehen, warum die gravitative Differentiation erst einsetzen soll, nachdem die Eisenmagnesiasilikate in den spezifisch leichteren Diopsid übergeführt sind. Auch der Verbleib der aus dem aufgenommenen Kalk frei gewordenen großen Kohlen-säuremengen bleibt ungeklärt.

Das zweifellos häufige Auftreten von Eläolithsyenit in Kalksteinen ist wohl eher dadurch zu erklären, daß diese verhältnismäßig kiesel-säurearmen Gesteine im Kontakt mit anderen Nebengesteinen sehr leicht durch Kiesel-

¹⁾ Eitel: Neues Jahrb. f. Min. 1922 II und Beil. Bd. 48 (1923).

säureaufnahme in Gesteine mit eigentlichem Feldspat übergehen, also in Form kleinerer Massive nur im Kalkstein erhalten bleiben können.

Ganz eigentümlich sind die sog. hybriden oder Bastardgesteine, die sich dort bilden, wo granitische Magmen auf basaltische oder gabbroide Gesteine in einem Niveau einwirken, in dem die Wärme des Granites zur Einschmelzung nicht mehr ausreicht. Es entstehen dann durch teilweise Einschmelzung der leichtlöslichsten Teile des basischen Gesteines und durch Erstarrung granitischer Mineralgemenge an deren Stelle die merkwürdigsten, durch einfache Differentiation unmöglich erklärbaren Mineralkombinationen. Solche Gesteine wurden von E. Kaiser¹⁾ vom Granitberg in Südwestafrika beschrieben.

5. Hinweis auf die Vorgänge der Autometamorphose.

Auch ganz im Kleinen innerhalb des Gesteins können wir Einschmelzungen feststellen in der Form der sog. magmatischen Resorptionen. Solche Resorptionen treten dann auf, wenn in der Tiefe einzelne Mineralkomponenten schon ausgeschieden sind, die mit dem Empordringen des Magmas in Gebiete mit geringerem Druck nicht mehr bestandfähig sind. Ihre etwa noch vorhandenen Reste bezeichnet Eskola²⁾ als „unstable relics“. Die bekannteste Erscheinung dieser Art ist die Resorption in der Tiefe gebildeter porphyrischer Quarzkristalle, die oft zur Herausbildung der merkwürdigsten schlauchartigen Einstülpungen der Grundmasse in die Quarzdihexaeder führt. Analog ist die Bildung der sog. Opazitländer, die in einer Wiederauflösung von früh gebildeten Eisenmagnesiumsilikaten durch das umgebende Magma besteht. Hierbei wird aber nur die Kieselsäure und die Magnesia entzogen, während sich das Eisen oxydisch als undurchsichtige, opake Kruste von kryptokristallinem Magnetit rings um den immer kleiner werdenden Rest des Eisenmagnesiumsilikates absetzt. Nicht hierher gehört jedoch die einfache Resorption von Olivin in basischen Eruptivgesteinen, da diese, wie wir S. 115 sahen, durch den normalen Verlauf der Ausscheidung gegeben ist.

Während die Quarzresorption und die Opazitbildung auf einer Kieselsäureentziehung aus den erst ausgeschiedenen Produkten besteht, kennen wir auch Beispiele nachträglicher Kieselsäurezufuhr.

So finden wir vielfach eine teilweise Umwandlung des Olivins in Peridotiten und Gabbros zu einem Gemenge von rhombischen Pyroxen oder grüner Hornblende und Tremolit, die nach der Formel



¹⁾ E. Kaiser: Der Granitberg. In: Die Diamantenwüste Südwestafrikas, Bd. I S. 252. Berlin (Dietr. Reimer) 1926.

²⁾ P. Eskola: The mineral facies of rocks. Norsk. Geolog. Tidsskrift 6 (1920) S. 149.

aufzufassen ist. Dieser Vorgang ist, abgesehen von der Hornblendebildung, ebenfalls im normalen Verlauf der Ausscheidung gegeben. In Diabasen wandelt sich öfters der Hypersthen oder Diallag in Biotit um.

Auch die Ausbildung scharf begrenzter Albitränder um die porphyrischen Orthoklase vieler Quarzporphyre ist, wenn auch keine Resorption, so doch eine chemisch physikalische Einwirkung zuerst ausgeschiedenen „Ureinschlüsse“ auf das umgebende Magma.

Die Umwandlungen der ältesten Ausscheidungen eines Gesteines durch das umgebende Magma leiten uns hinüber zu denjenigen Vorgängen, die nach der Erstarrung im festgewordenen Gestein während der Abkühlung vor sich gehen. Man könnte diese Vorgänge getrennt von einander im Abschnitt dieses Buches über Metamorphose und in dem Abschnitt über magmatische Exhalationen behandeln. Viele dieser Vorgänge gehen nämlich unter der Einwirkung der im Gestein nach der Erstarrung noch erhaltenen leichtflüchtigen Bestandteile, insonderheit des Wassers mit den darin gelösten Komponenten vor sich. Andere Vorgänge sind nur eine Folge der Erkaltung, stellen also eine Anpassung des schon fertig gebildeten Gesteins an andere physikalische Bedingungen dar. In ihrem innersten Wesen ist aber jede Metamorphose und sogar die Verwitterung nur eine Anpassung des Gesteins an andere Existenzbedingungen. Bei der Erkaltung des Gesteines ist die Änderung der Existenzbedingung nur die natürliche Fortsetzung derselben Änderung, die aus flüssigem Magma festes Gestein werden ließ. Man könnte daher diese sog. Autometamorphose des Gesteines noch zur „Eruptivgesteinsentstehung“ rechnen, während die eigentliche Metamorphose eine „Eruptiv- (oder Sedimentär-) Gesteinsumwandlung“ ist, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Existenzbedingungen durch äußere, mit der Eruptivgesteinsentstehung nicht unbedingt verbundene Kräfte geändert werden.

Auch die Vereinigung der Autometamorphose durch die Restlösungen mit den Vorgängen der „Exhalationen des Magmas“ läßt sich rechtfertigen. Da hier zwar eine Abspaltung, aber noch keine räumliche Trennung der leichtflüchtigen Komponente vom erstarrten schwerflüchtigen Teil stattgefunden hat. Allerdings ist in diesem Falle die Grenze zwischen Autometamorphose und Pneumatolyse (siehe später) schwer zu ziehen.

Dritter Teil

Chemie der magmatischen Exhalationen

1. Physikalisch-chemische Grundlagen.

Die Erscheinungen, die man als magmatische Exhalationen auffaßt, treten ein, wenn eine Schmelzmischung erstarrt, deren einzelne Gemengteile sehr verschiedene Flüchtigkeitsgrade haben, wenn der Siedepunkt des Leichtflüchtigen bei wesentlich niedrigerer Temperatur liegt als der Schmelzpunkt des Schwerflüchtigen, oder wenn sogar der kritische Punkt des Leichtflüchtigen niedriger liegt als der Schmelzpunkt der anderen Komponenten. Wir sehen, daß sich dann kritische und Kondensationserscheinungen mit den Erscheinungen der Auskristallisation des festen Körpers überlagern müssen. In den Diagrammen kann man dies in ganz sinnfälliger Weise verständlich machen.

Die Temperatur-Konzentrations-Diagramme bleiben dieselben, wie sie im Kapitel über magmatische Ausscheidungen besprochen wurden, so lange der äußere Druck höher ist als bei jeder Zusammensetzung der innere Dampfdruck der Schmelzlösung. Der eutektische Punkt wird oft erst bei sehr hohem Gehalt an flüchtigem Bestandteil erreicht (Niggli, Leichtflüchtige Bestandteile, Abb. 2,) und er liegt meist nur wenig unter der Erstarrungstemperatur des letzteren (Abb. 45). Bemerkenswert ist auch das steile, in weiteren Temperaturbereichen fast senkrechte Einfallen der Ausscheidungslinie des schwerflüchtigen Bestandteiles. Es zeigt uns dies, daß die an B reiche Masse durch Zugabe sehr geringer Mengen von A (dem Leichtflüchtigen) sehr bedeutende Schmelzpunktniedrigung erfährt.

Die Abbildung 46 gibt uns eine Vorstellung der Verhältnisse des Dampfdruckes in einem binären



Abb. 45. Diagramm des Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{KNO}_3$ bei ca. 3 atm. als Beispiel von leicht und schwerflüchtigen Komponenten, für die noch das Entekschema gilt.

System von leicht- und schwerflüchtiger Komponente. Es ist ein Druck-Temperatur-Diagramm. Die beiden Einzelkomponenten sind in ihrem Verhalten durch die Dreiphasenpunkte A und B und je 3 zugehörige Zweiphasenlinien charakterisiert (vgl. Abb. 11 S. 81). Für die jeweils an B gesättigte Schmelzlösung nimmt nun die Gas-Flüssigkeits-Grenze den in der Abbildung angegebenen Verlauf. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur. Die Linie einer mit B gesättigten Schmelze von A beginnt aber natürlich infolge der Schmelzpunktniedrigung bei niedriger Temperatur als die entsprechende Linie des reinen A. Sie steigt auch weniger steil an als jene, da natürlich der Zusatz von B den Grad der Leichtflüchtigkeit erniedrigt. Mit Annäherung an den Schmelzpunkt von B wird aber die Kon-

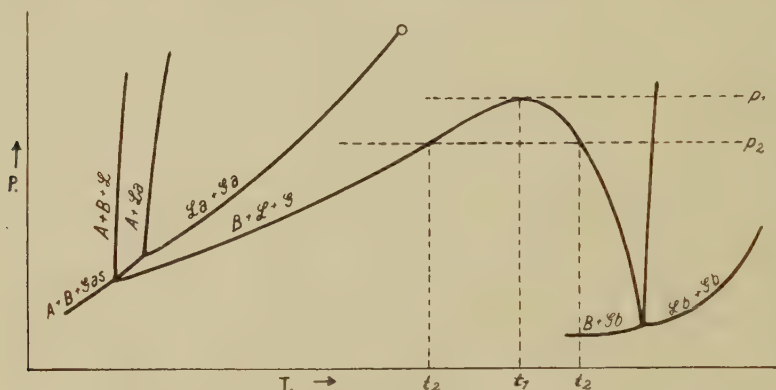


Abb. 46. Druck-Temperatur-Diagramm zweier Stoffe mit maximaler Gasspannung bei p_1 t_1 .

zentration der gesättigten Lösung an B schnell größer. Dieser größere B-gehalt wirkt dem Dampfdruck entgegen, d. h. die Kurve senkt sich wieder. Es gibt also einen maximalen Innendruck der an B gesättigten Schmelze p_1 der bei einer ganz bestimmten Temperatur t_1 erreicht wird. Daraus geht hervor, daß wenn eine Schmelze etwa beim Druck p_2 von einer Temperatur $> t_2$ aus abgekühlt wird, sie bei der Temperatur t'_2 (Abb. rechts,) zu sieden beginnt, sich in Gas verwandelt, und daß bei der Temperatur t_2 , das Gas sich wieder zu einer Flüssigkeit kondensiert. Natürlich ändert sich während der Abkühlung der zur Sättigung nötige Gehalt an B, so daß die Zusammensetzung der Schmelze beim Beginn des Siedens wesentlich anders ist als diejenige bei der Kondensation.

Die Tatsache, daß eine Schmelze während der Abkühlung eine Gasphase ausstoßen kann, die Tatsache des sog. retrograden Siedens, ist für das Verständnis der magmatischen Exhalationen von größter Bedeutung. Es ist das Verdienst P. Niggli¹⁾, diesen Vorgang zuerst nach den Regeln der

¹⁾ P. Niggli: Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Preisschr. Fürstl. Jablonowskische Ges. zu Leipzig. Nr. 47. Leipzig B. G. Teubner 1920.

physikalischen Chemie streng wissenschaftlich in die Petrographie eingeführt zu haben.

Schon bei der Annahme eines einfachen Zweistoffsystemes ohne chemische Verbindungen und Mischkristallbildungen der beiden Komponenten und ohne daß kritische Erscheinungen im Verlaufe der Ausscheidungen (also in gesättigten Lösungen) auftreten, sind die Verhältnisse reichlich kompliziert. Man kann ein Zweistoffsystem, weil außer der Konzentration und der Temperatur auch der Druck eine entscheidende Rolle spielt, nur in einem dreidimensionalen, also körperlichen Diagramm erschöpfend darstellen. Zu einer allgemeinen Orientierung genügt es aber, wenn man sich eine Reihe zueinander gehöriger Konzentrations-Temperaturdiagramme für verschiedene Druckwerte neben einander gestellt denkt. Abb. 47 gibt uns das Diagramm bei einem Druck, der höher ist als der maximale Innendruck des Systems zu irgend einer Zeit. Obwohl der Siedepunkt von A bei wesentlich niedrigerer Temperatur liegt als der Schmelzpunkt von B, unterscheiden sich die Verhältnisse nicht von denen eines Systemes ohne leicht flüchtige Komponente. Zu erwähnen ist, daß, wie überall in Zweistoffsystemen, die Grenze zwischen Dampf und Schmelze nicht durch eine Linie, sondern durch eine linsenförmige Fläche zwischen 2 Linien gebildet wird. Der Vorgang, der hierdurch dargestellt wird, ist ganz analog demjenigen bei der Ausscheidung von Mischkristallen, vgl. S. 93. Aus einem Gas, etwa von der Zusammensetzung x , scheidet sich beim Beginn der Kondensation (Temperatur t_1) zunächst eine Schmelzlösung von wesentlich höherem Gehalt an B, nämlich von der Konzentration x_1 aus. Hierdurch wird der Restdampf an A angereichert. Die Zusammensetzung des Dampfes bewegt sich auf der Dampfkurve bis x_2 . Gleichzeitig wird dementsprechend die kondensierte Flüssigkeit relativ immer ärmer an B, bis zuletzt bei Temperatur t_2 nur noch Schmelze von der ursprünglichen Konzentration x zugegen ist. Diese kühlt sich weiter ab. Sie erreicht bei t_3 die Erstarrungskurve. Von der zugehörigen Temperatur t_3 an scheidet sich nur festes B in der Schmelze ab, die Restschmelze wird immer reicher an A, bis sie bei der Temperatur t_4 die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht hat und als solches erstarrt.

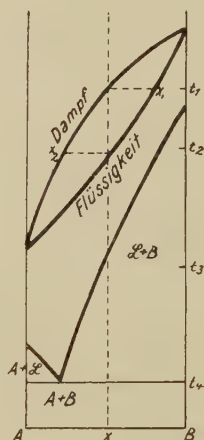


Abb. 47. Zweistoffsystem mit einer leichtflüchtigen Komponente bei hohem Druck.

Die Abb. 48 zeigt uns die Verhältnisse bei etwas niedrigerem Druck. Man kann sich dieses Diagramm aus dem vorigen dadurch entstanden denken, daß die Linse zwischen Dampf und Flüssigkeitskurven die Fläche $L + B$

in einem schmalen Streifen überlagert. Der Druck ist hier immer noch so groß, daß keine Sublimation von A aus dem festen Zustand unmittelbar in die Dampfform (bzw. bei Abkühlung umgekehrt) stattfindet. Der Druck liegt also noch höher als der Tripelpunkt A im Diagramm Abb. 46 S. 130.

Die verschiedenen Konzentrationen verhalten sich nun bei der Abkühlung sehr verschieden. Bei mittlerer Zusammensetzung der Schmelze (Ordinate x) scheidet sich bei t_1 aus dem Gasgemisch eine Schmelze von wesentlich höherem B-gehalt aus, der vorhandene Dampf wird immer reicher an A, dementsprechend wird auch die Schmelze allmählich A-reicher. Ihre innere Dampfspannung wächst, bis sie bei t_2 den Außendruck überschreitet. Es beginnt also jetzt das retrograde Sieden. Dieses erfolgt zunächst ohne Temperaturerniedrigung unter Ausscheidung von sehr viel festem B, dann scheidet sich

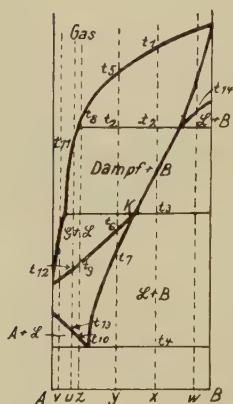


Abb. 48. Dasselbe wie Abb. 47 bei mittlerem Druck.

während der weiteren Abkühlung nur noch so viel B ab, daß der Dampf allmählich noch ein wenig A-reicher wird (vgl. die Grenze zwischen Gas und Dampf + [B]). Bei t_3 kondensiert sich der Dampf zu einer Schmelze, in der sich ein guter Teil von B wieder auflöst. Die Schmelze erreicht die Zusammensetzung des Punktes K, die also schon wesentlich A-reicher ist als das vorliegende System x. Ein Teil des Weges auf der zum Eutektikum führenden Linie ist also gewissermaßen auf dem Umwege über das retrograde Sieden schon zurückgelegt. Die weitere Abkühlung bringt Ausscheidung nach dem Eutektikumschema: Anreicherung an A durch Ausscheidung von festem B und zuletzt bei t_4 Erstarren des Eutektikums A + B.

Anders verläuft die Auskristallisation bei einer Konzentration y. Auch hier scheidet sich aus dem Gasgemisch bei t_5 zunächst eine an B sehr reiche Schmelze aus, auch hier verwandelt sich diese von t_2 an unter retrogradem Sieden und starker Ausscheidung von festem B in einen A-reichen Dampf. Bei t_3 erfolgt auch hier plötzliche Ausscheidung einer Schmelze von der Zusammensetzung K. Da diese aber B-reicher ist als das vorliegende System y, nähert sie sich durch weitere Aufnahme des A-reichen Restdampfes, also zunächst ohne Ausscheidung von B ihrer gegebenen Zusammensetzung, die sie bei t_6 erreicht. Ohne Ausscheidung kühlt sie sich bis t_7 ab und strebt dann unter Ausscheidung von B dem Eutektikum zu.

Wieder anders ist der Vorgang bei der Konzentration z: Bei t_8 Ausscheidung von wenig sehr B-reicher Schmelze, bei t_2 retrogrades Sieden, ein wenig B wird dabei ausgeschieden, dann folgt die langsame Abkühlung des Dampfes mit geringer Ausscheidung von B. Weiterhin bei t_3 Kondensation einer

des Diagrammes Abb. 49. Für alle Konzentrationen mit nicht sehr viel A, selbst noch für solche, deren A-gehalt das Eutektikum überschreitet, liegen die Verhältnisse wie im vorigen Diagramm. Bei einer Konzentration x aber scheidet sich aus dem Dampf erst bei t_1 festes B, dann bei t_2 Schmelze von der Konzentration K aus. Sie reichert sich auch zunächst an A durch Aufnahme aus dem überstehenden Dampf an, dann aber ist die Sublimationstemperatur von A soweit unterschritten, daß nur noch festes A neben der Lösung bestehen kann. Der ehemalige Gasrest zieht sich bei t_3 als Kristall von A zusammen und bei weiterer Abkühlung wachsen diese Kristalle weiter in dem sie der Schmelze A entziehen, bis sie auf den eutektischen Punkt gebracht ist.

Bei außerordentlich A-reichen Schmelzen scheidet sich

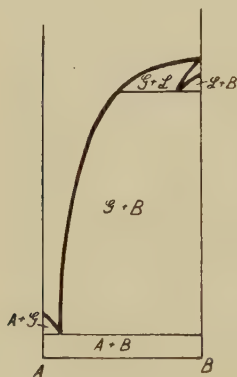


Abb. 50. Dasselbe wie
Abb. 47 bei sehr
niedrigem Druck.

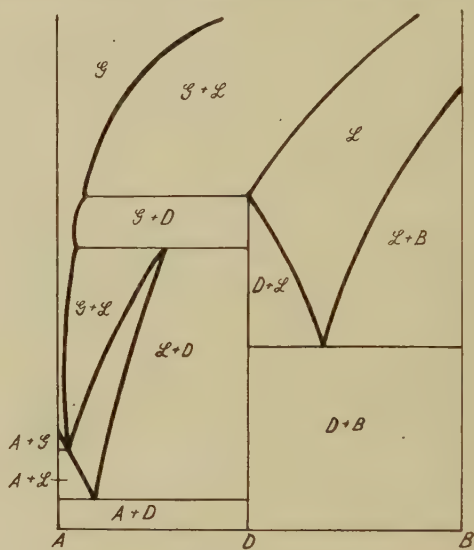


Abb. 51.
Temperatur-Konzentrations-Diagramm.
A leichtflüchtig, B schwerflüchtig,
D kongruent schmelzende Verbindung.

festes A unmittelbar aus dem Dampf, z. B. von der Konzentration y aus, dann bildet sich neben diesen Kristallen eine Schmelze und wie vorhin strebt diese durch Weiterwachsen der A-kristalle dem eutektischen Punkt zu. Nur bei einer ganz bestimmten Konzentration z und einer ganz bestimmten Temperatur kann aus dem ursprünglichen Gas zugleich festes A und eine Schmelzlösung entstehen und diese letztere durch weitere A-ausscheidung den eutektischen Punkt erreichen.

Ist endlich der Druck so gering, daß A-reiche Konzentrationen auch bei der eutektischen Temperatur noch sublimieren, so scheidet sich entweder soviel A durch Sublimation ab oder soviel B aus dem durch retrogrades Sieden entstandenen Dampf, bis bei t_1 der Abb. 50 ein bei diesem Druck besonders nahe an reinem A liegendes Eutektikum erreicht ist.

Ohne weitere Erklärung verständlich ist wohl jetzt das Diagramm der Abb. 51, das bei ziemlich niedrigem Druck das Verhalten zweier Stoffe erklärt, die ein schwer flüchtiges Doppelsalz D miteinander bilden. Aus der Kombination der Abb. 49 und der Abb. 16 (bei Besprechung einfacher magmatischer Erstarrungsvorgänge) können wir die Einzelheiten, die uns dieses Diagramm vermittelt, leicht ablesen.

Sind zwei leichtflüchtige Komponenten vorhanden, so kondensieren sich die beiden Gase natürlich zunächst zu einer Schmelze, die dann nach dem Eutektschema erstarrt. Es ist aber zu bedenken, daß dabei beim Sieden und ebenso bei der Kondensation eine „fraktionierte Destillation“ eintritt. Ganz wie bei der Kondensation eines Dampfes von leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponente, ist das Kondensationsprodukt anders zusammengesetzt als das Gas. Dadurch verschiebt sich die Konzentration des Restgases so lange, bis das Kondensationsprodukt der ursprünglichen Zusammensetzung des Gases entspricht. Es entsteht also auch hier ein Unterschied zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitskurve (ganz entsprechend dem Unterschied zwischen der Liquiduskurve und der Soliduskurve bei der Ausscheidung von Mischkristallen aus dem Schmelzfluß), der Raum zwischen beiden Kurven hat aber i. A. nicht die Gestalt einer Linse, sondern die beiden Kurven berühren sich in einem Minimumspunkt *a* (vgl. Abb. 52). Bei dieser der Konzentration *a* entsprechenden Zusammensetzung geht der ganze Dampf ohne Änderung seiner Zusammensetzung in Flüssigkeit über und zwar ist die Kondensationstemperatur bei dieser Konzentration ein Minimum (der Dampfdruck des entstehenden Kondensationsproduktes entsprechend ein Maximum). Es liegt hier also in gewissem Sinne etwas ähnliches vor wie ein eutektischer Punkt. Nur daß die Kondensation eines beliebigen Systems von der Zusammensetzung *x* nicht diesem Minimum zustrebt, sondern im Gegenteil zu beiden Seiten des Punktes entweder der Konzentration eines reinen A oder eines reinen B zustrebt. Interessant ist, daß v. Richthofen diese Vorgänge (Z. d. d. G. G. 1846) bereits ungefähr vorausgeahnt hat.

Um uns klar zu machen, was in einem System von leichtflüchtiger und schwerflüchtiger Komponente geschieht, wenn der Schmelzpunkt des Schwerflüchtigen die kritische Temperatur des Leichtflüchtigen überschreitet,

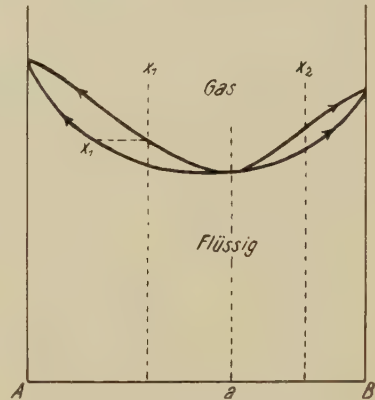


Abb. 52. Gas-Flüssigkeits-Grenze zweier leichtflüchtiger Komponenten. (Temperatur-Konz.-Diagramm).

größte Teil des Gesteines sich sehr schnell als „Hauptkristallisation“ ausscheidet, und daß nach dieser Hauptkristallisation ein Kristallisationsrest übrig bleibt, der ziemlich lange in flüssigem Zustand erhalten bleibt, ehe seine Erstarrung beginnt, der sogar fähig ist, Teile der eben erst entstandenen Hauptkristallisation unter Resorption wieder in sich aufzulösen. Die Restkristallisation ist fast immer erst durch einen längeren zeitlichen Hiatus von der Hauptkristallisation getrennt. Da fast immer ein großer oft sogar der weitaus größte Teil des Kristallisationsrestes aus Wasser besteht, so wird die Restkristallisation niemals zu voller Erstarrung führen, da Temperaturen unter 0° natürlich von Eruptivgesteinen bei ihrer Abkühlung nur in den seltensten Fällen erreicht werden, sondern es wird bei der Restkristallisation ein Teil als Wasser beziehentlich als gesättigte wässerige Lösung übrig bleiben. Der kritische Punkt des Wassers liegt bei $374,07-374,62^{\circ}$ und 219 atm., also werden stets die in den Diagrammen 54 und 55 dargestellten Fälle vorliegen. Bei der Erstarrung unter geringem Druck und schneller Abkühlung wird die Hauptkristallisation fast die gesamten Stoffe umfassen, die bis zur Erreichung konstanter Temperatur zu erstarren vermögen. Der Rest besteht fast nur aus Gas- und Wasserdampf. Dies muß sogar immer eintreten, wenn die Hauptkristallisation durch glasige Erstarrung der noch nicht kristallisierten Teile ein vorzeitiges Ende erreicht. Die Exhalation des Magmas besteht dann aus einer einfachen heißen, wässerigen Lösung und aus freiem Gas.

Erstarrt das Magma aber in größerer Tiefen, also unter höherem Druck, so wird bei der Restkristallisation eine mit dem zunehmenden Druck immer stärker konzentrierte, an gelösten Gasen und leichtflüchtigen Molekülen reichere Lösung entstehen. Die Exhalation besteht aus überhitzten, oft überkritischen und an Mineralisatoren reichen pneumatohydatogenen Lösungen. Foshag¹⁾ meint allerdings, daß nur liquide, nicht überkritische Flüssigkeiten Lösungskraft haben, nimmt aber an, daß durch den Einfluß der Lösungsgenossen der kritische Punkt soweit heraufgesetzt würde, daß auch über 1000° noch liquides Wasser existieren könnte. Erstarrt das Gestein in einer Tiefe, in der die geothermische Tiefenstufe eine Endtemperatur der „Erkaltung“ bedingt, die die Schmelztemperatur des Kristallisationsrestes überschreitet, so bleibt das Magma der Restkristallisation sogar lange Zeit unverändert erhalten. Da es infolge seines reichlichen Gehaltes an leichtflüchtigen Komponenten sehr wenig viskos ist, vermag es sich in Spalten zu sammeln und unter der Wirkung des auf dem Eruptivmassiv lastenden Druckes ins Nebengestein abzuwandern. Diese abwandernden Teile haben aber jetzt nicht mehr die Natur einer wässerigen (bzw. überkritischen) Lösung, sondern sie bestehen aus eigentlichen liquiden, allerdings sehr gasreichen (richtiger an leichtflüchtigen Komponenten reichen) Magmen. Es sind nicht pneumohydatogene, sondern pneumotektische Bildungen. Die

¹⁾ W. F. Foshag: Processes in contact metamorphism. Econ. Geol. 1926 S. 194.

außerordentlich geringe Viskosität der pneumotektischen Restmagmen befähigt sie zum Eindringen in die kleinsten Hohlräume und damit zu der charakteristischen *lit par lit*—Injektion.

Während im letzteren Falle das bei der Hauptkristallisation abgespaltene Restmagma in der Nähe des Eruptivmassives erstarrt, wird in den anderen Fällen die Lösung weite Wanderungen antreten können. Dabei gerät sie aber alsbald in wesentlich andere physikalische und chemische Bedingungen. Während sie mit den Produkten der Hauptkristallisation, durch deren Verlauf sie abgespalten wurden, natürlich zunächst noch im chemisch-physikalischen Gleichgewicht steht, wird zwischen ihr und dem Nebengestein im allgemeinen kein Gleichgewicht bestehen. Es wird also mit dem an das Eruptivmassiv agrenzenden Gesteinen eine sehr lebhafte chemische Reaktion der Restlösungen eintreten. Besonders stark ist sie, wenn die Restlösungen reich an Mineralisatoren sind (pneumatolytische Kontaktmetasomatose), etwas geringer, wenn nur heiße Lösungen ohne wesentlichen Gehalt an Mineralisatoren von erstarrendem Magma ausgestoßen werden (perimagmatische Metasomatose).

Die Abscheidung von pneumatolytischen oder nicht pneumatolytischen Mineralien in offenen Gangspalten ist ebenfalls eine Wirkung der veränderten Bedingungen, insbesondere des im Umkreis der Eruptivmasse sehr starken Temperaturgefälles und erfolgt, wie uns die meist sehr starke Veränderung des Nebengesteins der perimagmatischen Gänge zeigt, niemals ohne kräftige chemische Beeinflussungen zwischen Lösung und Gestein.

Die Folge dieser kräftigen Reaktionen ist, daß die Lösung sehr schnell einen Gleichgewichtszustand erreicht, der sowohl der mittleren chemischen Beschaffenheit der Nebengesteine als der geothermischen Tiefenstufe, selbstverständlich auch dem der Tiefe entsprechenden Druck angepaßt ist. Von jetzt an kann eine Ausscheidung der noch in Lösung gehaltenen Bestandteile nur dadurch erfolgen, daß die Lösungen in ein Gebiet wesentlich anderer Temperatur und anderen Druckes abwandern. Es werden aus ihr in offenen Spalten „apomagmatische“ Mineralassoziationen auskristallisieren oder wenn sie mit einem chemisch ganz besonders leicht reagierenden Nebengestein, z. B. einem feinkristallinen Kalkstein in Berührung treten, werden sich apomagmatische Metasomatosen bilden. Bezeichnenderweise entstehen diese besonders gern dort, wo der Kalkstein von undurchlässigen Schichten überlagert wird, wo also die Lösungen stagnieren und lange Zeit haben, auf den Kalkstein einzuwirken. Die apomagmatischen Metasomatosen werden, wie uns diese Lokalisation des Reaktionsgebietes zeigt, im allgemeinen durch Lösungen von sehr geringer Reaktionskraft gebildet.

Ein besonderer Fall der Absonderung von Magmenteilern aus einem Eruptivmassiv liegt dann vor, wenn das Magma Substanzen enthält, die schon in flüssigem Zustande von einer bestimmten Temperatur an mit der Haupt-

masse nicht mehr mischbar sind, vgl. die Erörterungen S. 97. Das gilt z. B. für größere Prozentgehalte von Sulfiden und wahrscheinlich auch von Oxyden. Solche Magmentteile entmischen sich dann in einzelnen, bald zu größeren Massen zusammenfließenden Tropfen, die im Magma langsam zu Boden sinken. (etwa wie Wasser in geschmolzenem Paraffin) Diese Magmentteile, die also nicht durch Kristallisationsdifferentiation, sondern durch mangelnde Mischbarkeit in liquido noch lange vor der Erstkristallisation abgespalten sind, behalten aber infolge niedrigen Schmelzpunktes ihren flüssigen Zustand bei, auch wenn das Silikatmagma bereits vollkommen erstarrt ist. Sie dringen daher später wie eine epigenetische Bildung in die Spalten des eigenen Stammagmas ein, korrodieren es und können natürlich auch ins Nebengestein abwandern. Dieser Art sind vielleicht die sog. „Sulfidmagmen“, aus denen sich die Erzlagerstätten der „intrusiven Kieslager“ gebildet haben.

Wir hatten im Vorstehenden zumeist angenommen, daß die Restmagmen und Restlösungen Gelegenheit haben, sich auf Spalten ihres Muttergesteins anzusammeln oder ins Nebengestein abzuwandern. Ist das nicht der Fall, so werden sie sich, oft zu einzelnen unbestimmt begrenzten Partien, im Magma ansammeln. Es entstehen pegmatitische Schlieren und da das Restmagma viel Wasserdampf enthält, der bei der Auskristallisation nicht gebunden wird, so entstehen Gasblasen, die an ihren Wänden mit einer Musterkarte von Mineralien ausgekleidet sind, welche von den pneumatolytischen Mineralbildungen bis zu Paragenesen verhältnismäßig kühler hydatogener Verhältnisse hinüberleiten (miarolithische Hohlräume mit umgebenden pegmatitoiden Saum).

Der Schmelzpunkt der pegmatitoiden Saumbildung liegt hoch über der Temperatur ihrer Ausscheidung, vgl. S.133. Bleiben die Restmagmen und später auch die Restlösungen im Magma fein verteilt, so üben sie vermöge ihres hohen Gehaltes an Mineralisatoren auf die bei der Hauptkristallisation entstandenen Mineralien eine kräftige chemische Wirkung aus. Es entstehen dann Umsetzungen des eben erst erstarrten Gesteines, die wir zur Auto-metamorphose rechnen müssen, vgl. S. 127.

Wesentlich anders als in Tiefengesteinen verläuft der Prozeß der magmatischen Exhalation in Ergußgesteinen. Eine Abwanderung der Restprodukte ins Nebengestein kommt hier nicht in Frage, da die Ergußgesteine ja ohne überdeckende Schichten erstarren und auch in den oberflächennahen Teilen der Spalten ein Entweichen der Gase und Restlösungen durch die Mündung der Spalte (oder des Schlot) nach außen erfolgen kann.

Zur Abspaltung von Restmagmen kann es hier nicht kommen, da sowohl der Druck als die geothermische Tiefenstufe hierzu nicht genügt.

Um so heftiger und großartiger sind die Entladungen überhitzter, an Mineralisatoren reicher Gase, die in die Atmosphäre entweichen, aber oft

zuvor eine sehr kräftige, der Autometamorphose nahe verwandte Zersetzung des eben erst gebildeten Gesteines veranlassen. Diese Gasentladungen sind ja geradezu der Vorgang, den wir als Vulkanismus im ursprünglichen Sinne des Wortes bezeichnen.

Ist die innere Dampfspannung des Magmas gering gewesen oder durch reichliche vorherige Gasentladung gering geworden, so entstehen lang anhaltende Abscheidungen heißer, den perimagmatischen Restlösungen der Tiefengesteine entsprechender Thermalwässer, die vulkanischen Thermen.

Wir können den im vorstehenden wiedergegebenen Überlegungen entsprechend demnach die Produkte der Erstarrung von Magmen mit leichtflüchtiger Komponente nach folgendem Schema gliedern.

I. Plutonische Erstarrung		
	a) Aus dem Magma abwandernde Produkte	b) Im Gestein verbleibende Produkte
1	Pneumotektische Restmagmen	Miarolithische Magmenteile
2	Pneumatohydatogene Restlösungen	Autometamorphosierende Restlösungen
3	Perimagmatische thermale Restlösungen	Unterscheiden sich nicht von a 3
4	Apomagmatische Thermallösungen	Unterscheiden sich nicht von a 4

Anhang: In liquidem Zustand entmischte Magmenteile.

II. Vulkanische Erstarrung		
	a) Aus dem Magma abwandernde Produkte	b) Im Gestein verbleibende Produkte
1	Wegen mangelnden Druckes i. A. unmöglich	
2	Pneumatohydatogene Dämpfe („Vulkanische Exhalationen“)	Blasenfüllungen der Mandelsteine u. ä.
3	Perimagmatische hydrothermale Lösungen („Vulkanische Thermen“)	Spaltenabsätze in Laven
4	Wegen zu geringer Entfernung zwischen Magma und Oberfläche fehlend	

Natürlich sind die senkrechten Reihen obiger Tabelle, insbesondere die Produkte 1—4 der Reihe Ia keine streng von einander getrennten Glieder, sondern stellen eine fortlaufende Reihe magmatischer Exhalationsprodukte dar, von denen jede folgende Gruppe mit der vorhergehenden durch Übergänge verbunden ist.

3. Pneumotektische Restmagmen.

Die Erstarrungsprodukte der Restmagmen der an leichtflüchtigen Bestandteilen reichen Eruptivmassen bezeichnen wir im allgemeinen als Pegmatite. Sehr häufig zeigen die Pegmatite granitischer Magmen die bekannte schriftgranitische Verwachsung, die ein Beweis für die gleichzeitige Ausscheidung zweier Komponenten ist und, wie wir aus der Kenntnis der Metalllegierungen wissen, besonders bei der Erstarrung eines Eutektikums gebildet werden.

Nun sehen wir aus den Diagrammen im vorhergehenden Kapitel, daß die bei Erstarrung der Magmen übrigbleibende Restmasse zuletzt einem Eutektikum zustrebt. Wir dürfen aber das bei den Restmagmen entstehende Eutektikum keinesfalls immer mit dem dem Quarz-Feldspat-Eutektikum identifizieren. Das Eutektikum, dem die Ausscheidung nach Maßgabe der Diagramme auf S. 129 zustrebt, ist eines zwischen leicht und schwerflüchtigem Bestandteil. Da ersterer meist Wasser ist, liegt es unter dem Gefrierpunkt, wird also bei der Erstarrung niemals erreicht. Demnach gehören, wie ihr geologisches Vorkommen beweist, die schriftgranitischen Pegmatite zwar zweifellos zu den Restmagmen, das Quarz-Feldspat-Eutektikum ist aber das Produkt einer weiteren Entmischung, bei der sich das Gas (bzw. die leichtflüchtige Komponente) von dem noch nicht erstarrten Magma abspaltet. Die leichtflüchtigere Komponente wird dabei meist im überkritischen (fluiden) Zustand entmischt werden. Der schwerflüchtige Teil, die magmatische Komponente, wird oft noch verschiedene, besonders schwerflüchtige Bestandteile, z. T. sogar Reste der Hauptkristallisations-Komponenten erhalten. Diese scheiden sich zuerst aus (z. B. vereinzelte große Biotitkristalle in den Schriftgraniten) und dadurch wird die Zusammensetzung des Quarz-Feldspat-Eutektikums erreicht. Bei der Entmischung des Schmelzflusses in fluide und magmatische Komponenten geht aber noch ein guter Teil, oder wenn im Gesamt magma nur wenig davon vorhanden ist, auch die Gesamtheit der leichtflüchtigen, als Mineralisatoren wirkenden Bestandteile (Wasser, Fluor, Chlor-Phosphorsäure usw.) in das magmatische ein. Dies beweist uns der Umstand, daß zahlreiche schriftgranitische Pegmatite mit pneumatolytischen Mineralparagenesen verknüpft sind und daß auch oft miarolithische Hohlräume in Schriftgraniten vorkommen.

Im allgemeinen wird aber, wenn größere Mengen von Wasserdampf und Mineralisatoren in den magmatischen Teil der Restlösungen bei der Entmischung verbleiben¹⁾, kein schriftgranitischer, sondern ein grobkristalliner Pegmatit gebildet werden. Durch den grobkristallinen Bau wird ganz sinnfällig die Anwesenheit der Mineralisatoren gekennzeichnet. Diese Pegmatite sind bekannt als die Heimat zahlreicher seltener Mineralien

¹⁾ P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie. Berlin 1920. S. 514.

und insbesondere auch seltener Elemente, teils solcher, die überhaupt selten, d. h. in den uns bekannten Teilen der Erdkrinde nur spärlich enthalten sind, teils solcher, die wie manche Sulfide, wenigstens in magmatischen Paragenesen ungewöhnlich sind. Niggli¹⁾ unterscheidet nicht weniger als 14 verschiedene Pegmatittypen, deren Zahl man aber, da zwischen den einzelnen Typen Übergänge bestehen und da innerhalb der einzelnen Typen noch verschiedene „Leitminerale“ auftreten könnten, noch beträchtlich vermehren könnte.

Man kann die Pegmatite in zwei Klassen einteilen, in solche, die nur das Granitmagma im wesentlichen zusammensetzende Elemente enthalten (Si Al K Na Ca Mg Fe H und natürlich O) und solche, die dem Magma sonst mehr oder weniger fremde Elemente führen. Erstere sind an Menge weitaus überwiegend, sie umfassen aber nur wenige, dafür weitverbreitete und in großen Massen vorkommende Typen. Letztere treten nur vereinzelt und meist in geringen Massen auf, bieten aber eine geradezu verwirrende Mannigfaltigkeit der Typen, Untertypen, lokalen Variationen usw.

Die gewöhnlichste Art der ersten Klasse sind die **einfachen grobkörnigen Quarzfeldspatpegmatite**, die meist noch etwas Magnesium enthalten, das aber bezeichnenderweise in Granitpegmatiten niemals als reines Magnesiumsilikat, also etwa als Diopsid oder Enstatit gebunden ist, sondern stets als wasserhaltiges Silikat in den weitaus meisten Fällen als Biotit, in ganz seltenen Fällen wohl auch als Hornblende. Calcium, das stets nur in außerordentlich geringer Menge zugegen ist, geht in den Feldspat ein als ein wechselnder Anorthitgehalt des stets sehr natronreichen Kalknatronfeldspates (Oligoklasalbit). Der Eisengehalt der Pegmatite ist stets sehr gering (wenn nicht viel CO₂ im Magma enthalten ist, siehe später), meist genügt der Biotit, um ihn aufzunehmen. In quarzarmen Syenitpegmatiten bildet sich wohl auch etwas Ägirin (Na-Fe-silikat). Ägirin wird auch in dem sehr quarzarmen Kern der Feldspatkugeln des „Kugelgranites“ vom Krötenloch bei Hirschberg in Schlesien gefunden. Ob es primär magnetitführende Pegmatite gibt, ist sehr zweifelhaft, die wenigen Fälle, in denen sie beschrieben sind, lassen sich leicht auf örtliche Einschmelzungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge zurückführen, stellen also hybride Bildungen dar.

Vom gewöhnlichen Quarzfeldspatpegmatit und vom eutektischen Quarzfeldspatgemenge unterscheiden sich gewisse Pegmatite dadurch, daß infolge höheren Wassergehaltes ein Teil des Orthoklases durch großkristallinen Muskovit vertreten wird. Diese „Glimmerpegmatite“ sind überaus häufig und technisch von größter Wichtigkeit, da sie die Hauptlagerstätten technisch nutzbaren Glimmers sind. Bei geringem Magnesiagehalt neben hohem Wasserstoffgehalt entstehen natürlich auch biotitführende Glimmerpegmatite.

¹⁾ P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie, Berlin 1920 S. 514

Ein **Überschuß an Tonerde** ist sehr oft in Pegmatiten vorhanden. In reinen Quarzfeldspatpegmatiten scheidet er sich als Andalusit aus, sind Spuren von Bor im Magma, so entsteht der oft etwas borhaltige Dumortierit. Noch nicht sicher ist es, in welchem Falle der Tonerdeüberschuß als Korund, Saphir usw. ausgeschieden wird. Zunächst möchte man wohl an Kieselsäuremangel denken, doch führen die Korundpegmatite bisweilen auch Quarz, auch müßte man bei schwachem Kieselsäuremangel dann Andalusit neben Korund erwarten, was aber unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden ist. Darüber, ob sich Korund oder Andalusit ausscheidet, scheint also mehr der Druck und die Abkühlungsgeschwindigkeit zu entscheiden als die chemische Zusammensetzung. Sobald im Pegmatitmagma Fe, Mg und Ca in nennenswerter Menge vorhanden sind, entsteht bei Tonerdeüberschuß Granat und zwar je nachdem Andradit, Almandin, selten Grossular, aber merkwürdigerweise niemals reiner Pyrop. Sobald etwas Mangan im Magma ist, entsteht in erster Linie der Mangangranat Spessartin.

Weitaus die häufigsten Pegmatite, die außer Wasser noch andere leichtflüchtige Komponenten enthalten, sind die borhaltigen **Turmalinpegmatite** und die Fluorpegmatite. Borgehalt des pegmatitischen Magmas bedingt fast ausnahmslos die Bildung des Turmalin, eines Al-H-B-silikats mit wechselndem und sich gegenseitig vertretendem Gehalt an Na, Mg und Fe. Andere Borsilikate, wie z. B. Datolith, treten sehr zurück. Ein Überschuß an Bor wird bei der Auskristallisation der Silikate gasförmig abgeschieden und unter hohem Druck ins Nebengestein gepreßt. Hier sättigt er sich mit den durch Hydrolyse chemisch aufgespaltenen Silikaten unter Bildung von weiterem Turmalin ab. Es entsteht eine Turmalinisierung des Nebengesteins. Dieser fallen in erster Linie die Feldspäte anheim, aber auch andere hydrolysierbare oder schon wasserhaltige Silikate können turmalinisiert werden, vor allem z. B. die Muskovite und Serizite, wahrscheinlich auch die Biotite der Glimmerschiefer. Ob ein völlig reiner Quarzit der Turmalinisierung fähig ist, steht noch dahin. Einwanderung von fertigem Turmalinmolekül in Klüfte und Fugen eines Quarzites ohne Verdrängung der Quarzsubstanz ist natürlich keine Turmalinisierung im Sinne der vorstehenden Darstellung.

Ganz ähnlich wie mit den borhaltigen oder Turmalinpegmatiten steht es mit den **Fluorpegmatiten**. Der Fluorgehalt führt hier in erster Linie zur Bildung von Topas, also von AlF-silikat. Auch hier kann bei übermäßig hohem Fluorgehalt eine Auswanderung des Fluorgehaltes und dessen Aufnahme durch das Nebengestein stattfinden. Sie ist aber außerordentlich viel seltener als die Turmalinisierung. Sobald nämlich im Magma oder Nebengestein Ca vorhanden ist, bildet sich nicht Topas sondern Fluorit, vor allem entsteht natürlich dort, wo die vom Magma ins Nebengestein ausgestoßenen Fluorwasserstoffgase mit Kalksteinen in Berührung kommen, keine Topasierung, sondern Fluoritisierung. Können die Gase aus einem kalkarmen Magma nicht

herausdringen, weil sie sich inmitten desselben, etwa in einem miarolithischen Hohlraum, angesammelt haben und ist durch die vorhergehende Erstarrung der Silikate Kieselsäuremangel eingetreten, so entsteht in besonderen seltenen Fällen das Natriumaluminiumfluorid, der Kryolith. In der Hauptlagerstätte dieses Mineralen, dem Vorkommen von Ivigtut (Evigtok) auf Grönland, bildet der Kryolith eine stockförmige Masse inmitten eines großen gangförmigen Durchbruches von pegmatitischem Granit und ist außen von grobkristallinem Feldspat umgeben, ähnelt also einem von Kryolith und dem ihn begleitenden Eisenspat (auch sulfidische Erze kommen vor) vollkommen erfüllten miarolithischen Bildung. Übrigens ist nach Eitel auch Magnesit in ähnlicher Paragenese gefunden worden, wie man in Ivigtut den Eisenspat gefunden hat.

Nächst Bor und Fluor ist **Phosphor** in den Pegmatiten ein häufiges Element. Natürlich findet er sich stets nur in der Form von Phosphorsäure und zwar in den weitaus meisten Fällen als Fluophosphat des Calciums: Apatit. Das Mitvorkommen des Mineralen Fluor in den Apatitpegmatiten entspricht einer Eigentümlichkeit, die wir bei den folgenden Erörterungen noch mehrfach werden erwähnen müssen. Fast sämtliche Pegmatitarten enthalten nämlich neben dem charakteristischen „Leitelement“ geringe Mengen von Fluor. Ja, man kann wohl sagen, daß geringe Fluormengen keinem ausgesprochen grobkristallinen Pegmatit völlig fehlen. Fluorwasserstoff ist, wie die interessanten synthetischen Versuche Daubrees¹⁾ schon vor vielen Jahrzehnten zeigten, ein sehr kräftiger „Agent mineralisateur“ und der Gegenwart dieses Stoffes, die sich nach dem Erstarren oft nur durch geringe Restchen von meist tief dunkelblauem Fluorit verrät, ist wohl in vielen Fällen die grobkristalline Ausbildung der Pegmatitgänge zuzuschreiben. Bei nennenswertem Eisengehalt des Pegmatitmagmas pflegt der Phosphor nicht an Kalk, sondern an Eisen gebunden zu sein, besonders wenn neben Eisen noch Mangan zugegen ist. Es bildet sich dann meist in formlosen rundlichen, grobspätigen Nestern das Eisenmanganphosphat Triplit. Als Neubildungen späterer pneumohydatogener und thermaler Prozesse entstehen daraus Triphylin, Triploidit, Kraurit und andere Phosphate. Die großen quarzarmen Feldspatgänge z. B. von Pleystein bieten Beispiele dieser Mineralparagenese.

Seltener als fluoapatitisches Phosphat wird in den Pegmatiten **chlorapatitisches Phosphat** angetroffen. Es ist eine schon lange bekannte und vielfach hervorgehobene Tatsache, daß insbesondere die Gabbropegmatite reich an Chlorapatit und Chlorosilikaten sind, während die Granitpegmatite ausnahmslos Fluorapatite führen. Dementsprechend erzeugt auch die Umwandlung des Nebengesteins durch die aus dem Pegmatitgang ins Hangende und Liegende hinausdiffundierenden Gase bei Granitpegmatiten sehr oft

¹⁾ Daubrée: Synthetische Studien zur Experimentalgeologie (deutsch von A. Gurlt), Braunschweig (Vieweg) 1880.

Topas (wenn nicht, was viel häufiger ist, Turmalinisierung eintritt). Die chlorapatitreichen Gabbropegmatite aber haben in ihrem Nebengestein die Entstehung des Chlorosilikates Skapolith verursacht. Berühmt sind vor allem die gabbropegmatitischen Apatitgänge von Bamle und Kragerö¹⁾ in Südnorwegen, die neben Apatit, große Kristalle von Enstatit, Biotit und oft auch von Rutil und Titaneisenerz oder Zirkon in großen Kristallen führen. Ganz ähnliche Apatitgänge kennt man auch in Kanada. Hier ist der Apatit ein vorwiegender Fluorapatit (etwa mit dem Verhältnis $F:Cl = 4:1$). Dennoch hat die pneumatolytische Umwandlung des Nebengesteines zur Bildung von Skapolith geführt und Skapolith findet sich auch unter den Mineralien der Gangfüllung. Der Skapolith unterscheidet sich aber bekanntlich vom Plagioklas nur dadurch, daß dem Albitmolekül etwas $NaCl$ und dem Anorthitmolekül etwas $CaSO_4$ (oder $CaCO_3$) beigesellt ist. Das Element Chlor hat also offensichtlich eine größere Tendenz zur Auswanderung ins Nebengestein als der Phosphor. Das Apatitmolekül hingegen neigt mehr zur Aufnahme von Fluor als von Chlor. Dies scheint dafür zu sprechen, daß nicht sowohl das leichtflüchtige Fluorsilizium neben schwer flüchtigem Chlorsilizium im Magma zugegen war, sondern andere Fluor- und Chlorverbindungen (vielleicht überkritische wässrige Lösungen des schwerlöslichen Fluorkalziums und des leichtlöslichen Chlorkalziums).

Die Rolle der sublimierbaren Fluoride in den Exhalationen der Tiefengesteine wird überhaupt, worauf neuerdings auch P. Geijer²⁾ hinwies, sehr überschätzt. Die Überschätzung beruht darauf, daß man in Laboratoriumsversuchen mit wasserarmen Schmelzen bei niederem Druck viele interessante Mineralsynthesen durchführen konnte, die uns vor einem halben Jahrhundert besonders durch die Experimente Daubrées die ersten Fingerzeige für das Verständnis der pneumatolytischen Mineralbildungen brachten. In der Natur scheinen sich aber im einzelnen doch wesentlich andere chemische Vorgänge abzuspielen als bei diesen Laboratoriumsversuchen.

Kohlensäuregehalt ist in den Pegmatitgängen nicht häufig oder tritt wenigstens nicht häufig in die Erscheinung. Wenn ein Überschuß von Wasser zugegen ist, tritt bei der pegmatitischen Erstarrung nur sehr wenig Karbonatabsatz ein. Die Karbonate bleiben in der wässrigen Lösung, die zuletzt bei der Erstarrung wasserreicher Pegmatitgänge übrigbleibt, enthalten. Immerhin ist die Ausscheidung von Karbonaten innerhalb echter Pegmatite nicht selten und mehrfach ist beschrieben worden,³⁾ daß Karbonate als Einschlüsse in echten Pegmatitquarzen, nicht etwa später neugebildeten Quar-

¹⁾ Wichtigste Literatur: J. H. L. Vogt: Die Apatit-Gang-Gruppe. Z. prakt. Geol. 1895. S. 367, 444, 465.

²⁾ Per Geijer: Processes in Contact Metamorphism. Econ Geol. 1925. S. 687.

³⁾ E. Rimann: Über kalzitführende Granite im Riesengebirge. Centralbl. f. Min. 1907. S. 203.

zen, enthalten waren. Seitdem man weiß, daß Kalkspat bei hohem Druck nachweislich ohne Dissoziation zu $\text{CaO} + \text{CO}_2$ schmelzen kann, bietet das Vorkommen von Karbonaten in dieser Form keine Rätsel mehr. Bekannt ist seit langem das Vorkommen von „magmatischem“ Kalzit im Alnöit von Alnö.

Die gewöhnlichere Erscheinungsform der Karbonate in Pegmatiten ist aber doch diejenige einer späteren Bildung, die offensichtlich erst nach Erstarrung des Magmas aus wässerigen Restlösungen auskristallisierten. Auf kleinen Querspalten und in Drusen ist Kalzit, Ankerit und Eisenspat sehr häufig, ebenso in den von großkristallinen pegmatitähnlichen Feldspataggregaten umgebenen Drusen der miarolithischen Hohlräume. Insonderheit scheint mehr noch als das Calcium, von dem geringe Menge in dem Feldspat bei der Bildung von Oligoklas eingehen, das Eisen geneigt zu sein, sich in den wässerigen karbonatreichen Restlösungen anzusammeln. (Vgl. die oben erwähnte Eisenspatführung der Kryolithlagerstätte von Ivigtut). Wir dürfen daher annehmen, daß, wenn in einem Pegmatit Eisensilikate oder Eisenphosphate auftreten, Mangel an CO_2 im Ursprungsmagma geherrscht haben.

Bemerkenswert ist es, daß in Pegmatiten nicht selten neben Kohlensäure auch **freier Kohlenstoff** vorkommt und zwar in der Form von Graphit. Diamant, der eine bei hoher Temperatur und hohem Druck entstehende Modifikation des Kohlenstoffs darstellt, findet sich bekanntlich nur als magmatische Ausscheidung in Eruptivgesteinen, die allem Anschein nach sehr schnell und unmittelbar (ohne Zwischendifferentiationen) aus sehr großen Erdtiefen hervorgebrochen sind. Graphitpegmatite kennt man besonders in Ceylon,¹⁾ wo die graphitreichen Salbänder in großem Maßstabe abgebaut werden. Als Begleitminerale finden sich hier Pyrite, dann Rutil und Titaneisen, Orthoklas, Quarz, große Pyroxene und Biotitkristalle, sowie ein Apatit, der als vorwiegend Chlorapatit bestimmt wurde. Diese Mineralassoziation erinnert sehr an diejenige der Apatitpegmatite des südlichen Norwegens. Interessant ist es, daß nach Adams²⁾ der Graphit den großkristallinen Pyroxen metasomatisch verdrängt, also eine sehr späte Ausscheidung im Pegmatitgang sein muß.

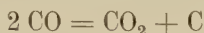
In welcher Form ursprünglich der Kohlenstoff im Pegmatitmagma vorhanden war, ist noch strittig. Sicherlich war das Magma sauerstoffarm. Die Annahme, daß flüchtige Schwermetallkarbide, besonders Eisenkarbid, die wesentlichsten Kohlenstoffträger gewesen seien, bestätigt sich nicht, denn es fehlen meist die großen Mengen von Schwermetall, die bei der Zersetzung solcher Karbide freigeworden sein müßten. Auch hier hat wieder die Leicht-

¹⁾ Wichtigste Literatur: Coomara-Swamy: On Ceylon Rocks and Graphite. Quart. Journ. London 1900. S. 590.

²⁾ Adams F. A.: Note on the origin of the graphite veins of Ceylon. Bull. Canad. Inst. Min. and Metallurgy, April 1926, 5 Seiten.

flüchtigkeit des Karbids in Laboratoriumsversuchen mit trockenen Schmelzen bei niederem Druck zu einer offenbar unrichtigen Einschätzung der natürlichen Prozesse geführt. Viel wahrscheinlicher ist es, daß Kohlenwasserstoffe die leichtflüchtige Komponente gebildet haben. Das gelegentliche Vorkommen kleiner Asphaltausscheidungen in miarolitischen Drusen des Granits und in vielen Pegmatitgängen, besonders Skandaviens, gibt uns einen wichtigen Fingerzeig, daß Kohlenwasserstoffe im Magma enthalten waren. Wahrscheinlich waren auch in untergeordnetem Maße Cyanverbindungen zugegen. Dies beweist uns der oft nicht unbeträchtliche Stickstoffgehalt des Ceylgraphites.

Ferner könnte auch Kohlenoxyd im Magma gewesen sein, das sich leicht in Graphit und Kohlensäure nach der Formel



spaltet. Sauerstoffmangel, der unzweifelhaft im Graphit-Pegmatitmagma herrschte, macht das Vorhandensein niederer Oxydationsstufen des Kohlenstoffs durchaus glaublich.

Bei Besprechung sowohl der Chlorapatit-Pegmatite wie der Graphitpegmatite, begegneten wir dem Rutil- und Titaneisenerz als Begleitmineral. In der Tat ist **Titan** ein sehr bezeichnendes Element vieler Pegmatite. Auch diese Titanpegmatite sind ebenso wie die Chlorapatit-Pegmatite und die Kohlenstoffpegmatite gern an die basischeren Magmen als Ganggefolgschaft gebunden. Besonders die Alkalisyenite zeigen gern titanpegmatitische Ganggefolgschaft. Neben Titanit CaTiSiO_5 , Titaneisenerz (FeTiO_3) und Rutil (TiO_2) findet sich der Titangehalt oft in den Mineralien Astrophyllit (Eisen-Alkali-Titan-Silikat) und Perowskit (CaTiO_3) konzentriert.

Ein anderes Verbreitungsgebiet des Elementes Titan in der großen Klasse der Pegmatitgesteine bilden die Titankupferpegmatite, die neben Titan sehr reichlich Sulfide führen. Hier sind die durch Reuning¹⁾ beschriebene Titankupferpegmatite der Khan Mine und die schon zu den pneumatohydatogenen Bildungen gehörenden Titan-Kupfererzgänge von Otjizonjati zu nennen, die uns Westphal²⁾ beschrieb. Eine zusammenfassende Beschreibung der Pegmatitminerale Südwesafrikas gab Reuning.

Fast regelmäßig tritt neben dem Titan in den Pegmatiten der Alkalisyenit und Eläolithsyenite noch Zirkonium auf. Zumeist bildet es das Mineral **Zirkon** ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$). Doch kommen in den besonders von Brögger³⁾ sehr eingehend beschriebenen Pegmatiten dieser Art auch zahllose, meist sehr kompliziert zusammengesetzte und seltene Zirkonsilikate vor (z. B. Lavenit, Wöhlerit, Hjortdahlit, Mosandrit, Katapleit und andere).

¹⁾ Reuning: Pegmatite und Pegmatitminerale in Südwesafrika. Ztschr. f. Kristallogr. 1923.

²⁾ Näheres siehe S. 165.

³⁾ W. C. Brögger: Ztschr. f. Kristallographie Bd. 16 (1891).

Zusammen mit Titan und Zirkon finden sich sehr oft die Schwesterelemente **Niob und Tantal** in Pegmatitgängen. Sie sind ebenso wie jene vielfach in den Pegmatiten der Alkalisyenite zu finden, gehen aber zweifellos sehr viel weiter in das Gebiet der Pegmatitgefolgschaft saurer Magmen hinein als jene. Jedoch scheinen sie immerhin nur selten in den Restmagmen der sauersten Granite aufzutreten, sondern, wenn sie mit Graniten in Verbindung stehen, mehr die biotitreichen Oligoklasgranite zu bevorzugen (z. B. Vorkommen in den Pegmatiten des Riesengebirgsgranites). Dementsprechend sind diese beiden Elemente auch besonders gern an Eisen gebunden. Eisen-niobat (Columbit), Eisentantalat (Tantalit) sind die häufigsten Mineralien in den Niobtantalpegmatiten. Verwandte Gesteine sind auch die bezeichnendsten Lagerstätten der seltenen Erden. Sind doch ganze Gruppen seltener Erdmetalle zuerst in den Mineralien der norwegischen Syenitpegmatite von Brøgger gefunden worden.

Diese **Thorium-Ceriumpegmatite**, die mit den Zirkonpegmatiten in engster Beziehung stehen, sind technisch von großer Wichtigkeit. Die Mineralien der Zirkon-Cerium-Thoriumreihe, die eine wichtige Rolle als Rohstoff für die Herstellung der Strümpfe für Gasglühlicht spielen, sind zeitweise technisch durch Abbau der norwegischen Syenitpegmatitgänge gewonnen worden. Jetzt sind die wichtigsten Lagerstätten die Monazitseifen Indiens und Brasiliens. Das Material dieser Seifen stammt, soviel man feststellen kann, nicht aus dem Zerfall eigentlicher Pegmatitgänge, sondern aus der Verwitterung extrem saurer pegmatitoider Granitmassen. Aus Deutschland beschrieben Busz und Waterkamp¹⁾ einen solchen Monazitgranit, den sie als Einschluß in Trachyttuffe von Königswinter fanden. Hier lagen, wie es wahrscheinlich auch in Indien und Brasilien der Fall ist, die Monazitkristalle in den pegmatitähnlichen Randzonen kleiner miarolithischer Hohlräume. Ist schon der Monazit kein typisches Mineral der Restkristallisation, sondern gehört mehr der Erstkristallisation stark differenzierter saurer Magmen (also in gewissem Sinne restlicher Magmen an), so gilt dies in noch höherem Maße vom Cerium-Epidot, Orthit, der sogar mehr in intermediären Magmen (Syeniten und Dioriten) zu finden ist als in Graniten. Er bildet hier Erstkristallisationen, tritt aber stets in Hornblende führenden, fast nie in Augit führenden Gesteinen auf. Dies deutet auf Magmen, die nicht ganz der OH-ionen entbehren. Auf Mineralisatoren als mitwirkende Stoffe bei der Orthitbildung deuten auch die verhältnismäßig grobkristallinen Feldspatkränze, die z. B. im Syenit des Plauenschen Grundes jedes einzelne Orthitkorn wie eine Aureole umgeben.

Ein ganz besonders bezeichnendes Element sehr vieler Pegmatite ist das **Lithium**. Es gibt eine große Anzahl Pegmatitvorkommen, die dieses Element

¹⁾ K. Busz und M. Waterkamp: Monazitführender Granit aus dem Trachyttuff v. Königswinter Zentralbl. f. Min. 1917. S. 169.

führen und je nachdem, welche leichtflüchtigen Stoffe im Pegmatitmagma enthalten sind, vermag das Lithium die verschiedensten Pegmatitminerale zu bilden.

Sind nur Fluor- und OH-Ionen vorhanden, so bildet sich als Lithium- (und Kalium-) Alumosilikat Lepidolith, in dem sehr häufig fast der ganze, stets sehr geringe Eisengehalt des Magmas (als Vertreter von Al) eingeht, so daß eisenreicher Lithionglimmer, d. i. Zinnwaldit oder Rabenglimmer entsteht. Ist sehr viel Fluor vorhanden, so bildet sich nicht fluorhaltiges Alkali-Alumosilikat, sondern Alkali-Aluminium-Fluorid, d. h. Kryolith¹⁾ oder der sehr seltene Kalikryolith (Elpasolith). Sind die Vorbedingungen zur Bildung dieses Minerals gegeben, so geht der ganze Lithiongehalt in den Kryolith ein (sog. Kryolithionit, Lithionkryolith wäre der richtigere Name gewesen).

Sobald Phosphor zugegen ist, bildet sich das Lithium-Aluminium-Phosphat, Amblygonit, das in größeren Mengen nur in den mehr pneumatohydatogenen als pegmatitischen Phosphatgängen von Cáceres²⁾ in Spanien und Montebres in Südfrankreich bekannt ist. Auch der Triphylin, das Eisenmanganphosphat, der schon auf S. 144 erwähnten feldspatreichen Pegmatitgänge von Pleystein ist lithionhaltig. Dies beweist uns, daß geringe Lithiongehalte bei größerem Gehalt des Magmas an Fe und Mn sich diesen Elementen, besonders dem letzteren zugesellen. Ist Bor im Magma vorhanden, so bindet sich der Lithiumgehalt, falls er nicht allzu groß ist, an dieses und bildet den schön rosenroten Lithionturmalin. Bei höherem Lithiumgehalt bildet sich daneben (z. B. in den Lithionpegmatiten Kaliforniens) fluorhaltiger Lithionit und phosphorhaltiger Amblygonit. Immer hat das Lithium also das Bestreben, sich den an leichtflüchtigen Stoffen reichsten Mineralien einzugliedern.

Lithionsilikate ohne Gehalt an F, B oder P bilden sich offensichtlich, wenn mehr Li vorhanden ist als die Fluor- oder Borosilikate oder die Fluoride und Phosphate aufnehmen können. Dann entsteht Petalit oder Spodumen. Ein vorzügliches Beispiel solcher Mineralparagenese ist die Ettamine in den Black-Hills (Dakota), wo die Spodumenkristalle ungeheure Größe erreichen.

Seltener als Lithiumpegmatite sind **Berylliumpegmatite**. Berylliumgehalt pegmatitischer Magmen konzentriert sich im Beryll einem einfachen an Bor, Phosphor, Halogen und OH freiem Be-Al-silikat, oder, wenn Mangel an Al herrscht, sogar in Form des Phenakites (Be_2SiO_4). Ist im Magma Fluor vorhanden, so wird der Beryll von Topas begleitet, ist Bor vorhanden, von Turmalin. Beryllium hat also im Gegensatz zu Lithium trotz seines Vorkommens in Magmen mit leichtflüchtiger Komponente eine ganz entschiedene Neigung,

¹⁾ Ussing: Kryolithlagerstätten von Ivigtut. Denmarks Geol. Undersøgelse II Nr. 12 (1902). S. 97.

²⁾ Dörpinghaus: Die Amblygonit-Zinnerzvorkommen von Cáceres in Spanien. Arch. f. Lag. Forsch. H. 16 S. 1.

diese Komponente bei seiner Auskristallisation zu meiden. Nur bei reichlichem Phosphorsäuregehalt bildet sich ein Natrium-Beryllium-Phosphat, der Beryllonit.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß alle bezeichnenden Elemente der Pegmatitmagmen den zwei obersten Perioden des periodischen Systems der Elemente angehören. Ihr geringes Atomvolumen und die damit zusammenhängende Leichtflüchtigkeit ihrer Halogenide ist offenbar Ursache dieser Erscheinung

H (OH)

Li	Be	B	C	(N)	O	Fl
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

Die einzigen beiden Ausnahmen von dieser Regel bildete Magnesium und Stickstoff. Ersteres geht vermöge seiner Isomorphiebeziehungen zum Eisen völlig in die Hauptkristallisation ein. Nur bei beträchtlichem Borgehalt kann ein Teil des Magnesiums in das Restmagma eintreten und als Mg-gehalt des Turmalins auskristallisieren. Letzteres ist mehr als ein leichtflüchtiges, es ist ein atmosphärisches Element, doch ist es bezeichnend, daß gerade die pegmatitisch entstandenen Graphite von Ceylon einen verhältnismäßig hohen Stickstoffgehalt haben.

Den Schwefelgehalt der Pegmatite haben wir bisher noch nicht erwähnt. Er ist auch meist sehr gering, aber nicht deswegen, weil kein Schwefel im Restmagma enthalten war, sondern deswegen, weil der Schwefel bis zuletzt von der Mineralausscheidung sich fernhält und in der Form von Sulfiden, seltener Sulfaten, in den Restlösungen auch nach Erstarrung des Restmagmas noch erhalten bleibt. Sulfide und Sulfate (oder Sulfatsilikate) sind daher stets letzte Bildungen, die sich oft erst unter Zersetzung der restmagmatischen Mineralien bilden, wie uns z. B. die Pseudomorphosen von Soda-lith nach Nephelin zeigen. Das einzige echt pegmatitische schwefelhaltige Mineral ist Helvin, das Sulfosilikat des Mangans, das übrigens auch beryllhaltig ist. An der Grenze echt pneumotektischer Bildungen steht noch unter den Sulfiden der Molybdänglanz. Außerordentlich interessant sind in dieser Hinsicht die von Per Geijer¹⁾ beschriebenen Molybdänglanz-Buntkupferkiesgänge von Vähävaara.

Der meiste Schwefel ist nach Erstarrung des Pegmatitmagmas in den miarolithischen Hohlräumen desselben pneumatohydrotogen als Sulfid der Elemente Cu As Fe ausgeschieden. Kupfer und Arsen sind in den Pegmatiten nur als Sulfide bekannt. Eisen ist sehr häufig als Schwefelkies (in den Gabbro- und Syenitpegmatiten auch als Magnetkies) vorhanden. Diesen

¹⁾ Per Geijer: Some Swedish occurrences of Bornite and Chalcocite. Sver. geol. Undersök Ser. C. Nr. 321 S. 18.

Sulfiden ist in sehr geringer Menge das Gold beigesellt, doch immerhin gegen den minimalen Durchschnittsgehalt der Erdrinde an Gold soweit konzentriert, daß Pegmatite oder häufiger pegmatitoide (feldspatführende) Quarzgänge als nutzbare Lagerstätten abgebaut werden. Sie führen in der Tiefe goldhaltigen Schwefelkies oder Arsenkies, am Ausstrich infolge sekundärer Anreicherung (vgl. die Besprechung der Zementationsprozesse in der 4. Abt.) gediegenes Gold. Meist sind nur diese sekundär angereicherten Teile der Erzgänge abbauwürdig. Bisweilen ist auch etwas Tellur in den pegmatoiden Quarzgoldgängen zugegen und an Gold als Goldtellurid gebunden. Dann sind die Gänge oft auch in der Primärzone bauwürdig. Typischer ist ein Tellurgehalt aber für die mehr vulkanischen („jungen“) Goldlagerstätten.¹⁾ Silbergehalt ist den Pegmatiten fremd. Kupfergehalt ist mehrfach beobachtet worden. Zu bemerken ist aber, daß die Kupferpegmatite nicht sauren, sondern häufiger intermediären Magmen zugeordnet sind. Daher ist die Paragenese auch etwas anders als bei den Arsenkies- und Schwefelkiespegmatiten. Fluormineralien treten in diesen sehr, Bormineralien teilweise zurück, dafür herrscht nahe Beziehung zu den Titanpegmatiten, und Rutil ist ein häufiger Gast, z. B. in den Titankupfergängen von Otjizonjati²⁾. Auch in den neuerdings durch Reuning³⁾ beschriebenen Kupferpegmatiten der Khanmine ist Titan enthalten.

Die häufigere Art des Vorkommens der Schwermetalle in Pegmatiten ist aber die der Oxyde. Vor allem ist hier **Zinnstein** zu nennen, der ein sehr charakteristischer Begleiter der Pegmatite sauerster Magmen ist und stets mit fluorhaltigen, sehr oft mit lithiumhaltigen Mineralien verbunden ist. So wie SnO_2 ein sauerstoffreiches Oxyd mit Säurecharakter ist, findet sich auch ein andres Element gern als sauerstoffreiches Oxyd, das im elektro-negativen Teil der Verbindung, in dem es enthalten ist, auftritt. Es ist dies das **Wolfram**, das nur als wolframsaures Salz bekannt ist. Zumeist findet man wolframsaures Eisen und Mangan als Wolframit, in dem meist das Mn vorwaltet, zuweilen auch allein zugegen ist (Hübnerit MnWO_4). Seltener ist reines Eisenwolframat (Ferberit FeWO_4), auch das Calciumwolframat, Scheelit, kommt vor, ist jedoch in der Natur häufiger als sekundäre Bildung bei der Zersetzung des Wolframites in Gegenwart von Calciumkarbonat entstanden. Scheelit-Molybdänglanzpegmatite beschreibt Reuning⁴⁾ sehr eingehend von der Natasmine Südwestafrika. Mangan findet sich außer als wolframsaures Salz auch, wie wir schon sahen, gern als Phosphat (Triplit),

¹⁾ R. Beck: Die Lehre von den Erzlagerstätten Berlin (Borntraeger) 1906.

²⁾ Westphal: l. c.

³⁾ Reuning: l. c.

⁴⁾ Reuning: Die Natasmine in Südwestafrika. N. Jahrb. f. Min. usw. Beil. Bd. 82 A. S. 192—264.

bisweilen auch als Sulfosilikat (Helvin). Sehr selten ist bei Mangel von P, W oder S das Mangan als reines Silikat (Rhodonit) in Pegmatiten enthalten.

Das Element Uran findet sich ebenfalls als sauerstoffreiches Oxyd in manchen Pegmatiten und zwar als Uran-Uranat (Uranpecherz). Häufiger als dieses Oxyd ist das Uranphosphat (Uranglimmer), da der geringste Phosphorgehalt des Magmas bei Gegenwart von Uran sofort mit diesem sich vereinigt.

Oxystannate sind im Mineralreich nicht bekannt, sonst wären sie in erster Linie in pegmatitischen Mineralparagenesen zu erwarten.

Ferrate sind in der Natur sehr selten. Die Spinelle sind keine Pegmatitminerale, hingegen kommt das analoge und mit den Aluminaten und Aluminat-Ferraten isomorphe Eisenferrat, der Magnetit, in Pegmatiten vor. Daß er nur selten beobachtet wird, liegt daran, daß fast alles Eisen schon vor Beginn der Restkristallisation in Form von Eisensilikaten, zum guten Teil auch schon bei der Erstkristallisation als Eisenerz (Chromeisenerz, Titaneisenerz und auch Magnetit) ausgeschieden wird. Der kleine Eisenrest hat reichlich Gelegenheit, sich im Phosphat (Triplit), Wolframat, Fluosilikat, Borosilikat usw. zu binden. Der Rest findet meist genug Kohlensäure vor, um als Karbonat die magmatische Erstarrung zu überstehen und sich nachher hydrothermal als Siderit auszuschcheiden. Daß aber in den an leichtflüchtigen Komponenten reichen Magmaresten viel FeO und Fe_2O_3 vorhanden ist, beweist uns die oft sehr starke Bildung von Magnetit und Eisengranat im Kontaktbereich gerade der granitischen, also im allgemeinen eisenarmen Magmen.

Die Pegmatite sind Restmagmen im eigentlichen Sinne des Wortes. Sie entstehen erst dadurch, daß die nicht in ihnen enthaltenen Gemengteile des Ausgangsmagmas auskristallisieren, also durch Kristallisationsdifferentiation. Freilich gehört dazu noch eine räumliche Trennung des Restmagmas von den Produkten der Hauptkristallisation. Vermag das Eutektikum vor seiner Erstarrung sich in Spalten anzusammeln, so entstehen schriftgranitische Pegmatitgänge. Tritt diese räumliche Trennung gar nicht ein, so läuft, wenn kein nennenswerter Gasgehalt im Magma ist, oder das Gas schon während der Hauptkristallisation allmählich aus dem Magma ausdiffundieren kann, die Ausscheidung bis zur Bildung des Quarz-Feldspat-Eutektikum, so daß die letzten Zwickel zwischen den Feldspatkristallen durch eine Masse von mikroskopisch feinem Schriftgranit erfüllt werden. Mikroschriftgranitische Grundmassen (Struktur der Mikrogranite) zeigen besonders die nicht allzufern von der Erdoberfläche erstarrten Granite, die Granitporphyre. In diesen Granitporphyren kommt es, wenn das Magma reich an SiO_2 ist, in der Tiefe, d. h. bei hohen Drucken bereits zur Ausscheidung von Quarz in ringsum ausgebildeten dihexaedrischen Kristallen. Es hat das offenbar

seinen Grund darin, daß bei hohen Drucken das Eutektikum im Konzentrations-Temperaturdiagramm weit auf der Feldspatseite liegt. Mit abnehmendem Druck verschiebt sich aber die Lage des eutektischen Punktes gegen den Quarz hin, so daß dieser selben Konzentration dann das Eutektikum und weiterhin sogar ein Gebiet auf der Feldspatseite des Eutektikums entspricht (Abb. 56). Die Folge ist dann die übliche Resorption der Quarz-dihexaeder durch die Grundmasse, die sich oft in tiefen Einstülpungen und langen Kanälen in den Quarz hineinzieht. Bei den porphyrischen Effusivgesteinen kommt es deswegen nicht zur Bildung von mikropegmatitischer Grundmasse, weil der Magmenrest nach Ausscheidung der porphyrischen Quarz-dihexaeder und Feldspäte und vor Erreichung der eutektischen Zusammensetzung als Glas erstarrt und als solches erhalten bleibt, oder (oft wohl unmittelbar nach der Erstarrung) zu Felsit entglast wird.

Bei wesentlichem Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen (bzw. wenn diese keine Gelegenheit haben, aus dem Magma auszudiffundieren) liegt das Eutektikum ganz nahe an der Konzentration von 100% SiO_2 , d. h. die Restzwickel zwischen den Feldspäten sind von reinem Quarz erfüllt (eugranitische Struktur).

Zur Bildung von Pegmatitgängen gehört, wie schon gesagt, eine räumliche Trennung des Restmagmas oder eines Teiles desselben von dem Produkte der Hauptkristallisation. Je nachdem, in welchem Stadium der Ausscheidung diese Abtrennung erfolgt, entstehen bei gleicher Zusammensetzung des Stammagmas die verschiedensten Pegmatitbildungen. Es kann auch vorkommen, daß sich ein Restmagma schon in sehr frühem Stadium abspaltet, so daß es eine vom Stammagma zwar verschiedene aber noch wenig vollkommen granitische Struktur hat (saure jüngere Schlieren, Gänge und Durchbrüche in großen Granitmassen) und daß dieser Granit sich dann weiterhin in sauren Granit und pegmatitische Produkte spaltet. Hierhin gehören die „Zinngranite“ im Sinne Reihers, die z. B. bei Zinnwald einen jungen Granitstock bilden, selbst aber Quarz-Feldspat-Zinnerzgänge führen. Die pegmatitoide Randzone dieses Granitstocks bezeichnet man hier als den Stockscheider. Das Extrem der Pegmatitbildung nach Differentiation zu einem fast 100% SiO_2 enthaltenden „Eutektikum“ sind die im Kontakt-

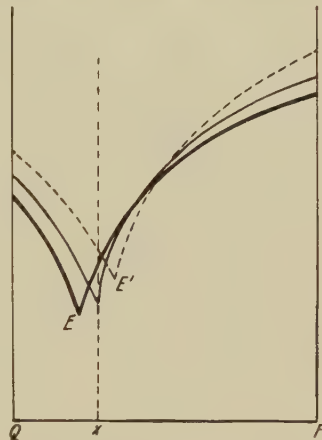


Abb. 56. Verschiebung des eutektischen Punktes mit dem Druck.

Aus dem Magma von der Zusammensetzung x scheidet sich bei hohem Druck Quarz aus (Kurve), nach Druckabnahme Feldspat (Kurve —).

bereich vieler Granit aufsetzenden Quarzgänge, die Baumgärtel¹⁾ als eruptive Quarzgänge beschrieb. Ob man sie noch zu den pneumotektischen Bildungen stellen will, ist Anschauungssache. Eine extreme Verschiebung des Eutektikums gegen die Seite der leichtflüchtigen Gemengteile bedingt eben die Abscheidung einer wässerigen statt einer echt magmatischen Lösung. Baumgärtel legte besonderen Wert auf die Beobachtung, daß neben solchen „Eruptivquarzgängen“ eine Erhöhung der Intensität der Kontaktwirkung beobachtet werden kann.

4. Liquid entmischte Magmenteile.

Neben durch Kristallisationsdifferentiation abgespaltenen Restmagmen gibt es auch andere, die durch Entmischung im liquiden Zustand sich abgeschieden haben. Die Erforschung dieser Spaltungsprodukte liegt trotz den bahnbrechenden Untersuchungen J. H. L. Vogts²⁾ noch sehr im Argen.

Die Restmagmen sind ihrer Natur nach stets saurer als das Stammagma, weil mit den leichtflüchtigen Komponenten Fluor, Bor, OH ausnahmslos der Kieselsäuregehalt des Restmagmas steigt. Anders verhalten sich die im liquiden Zustand entmischten Magmenteile. Sie enthalten stets viel Schwermetall, insbesondere Eisen. Genau wissen wir, daß bei Gegenwart von Schwefel sich eine zum größten Teil aus Eisensulfid bestehende, mit der Silikatschmelzlösung nicht mischbare Schmelze vor dem Erstarren ausscheidet. Da sie spezifisch natürlich wesentlich schwerer ist als der silikatische Anteil, so vermag sie sich (wie der „Stein“ unter der „Schlacke“) am Boden des Magmas anzusammeln. Die Hüttenkunde lehrt³⁾ uns, daß bei Gegenwart von Schwefel sich die Metalle nach der sog. Fournetschen Reihe Cu Ni Co Fe Sn Zn Pb Ag Sb As mit Schwefel absättigen. Es besteht immer ein Gleichgewicht: Silikat + H₂S $\rightleftharpoons$ Sulfid + SiO₂ + H₂O, welches sich mit wechselndem Druck oder wechselnder Temperatur nach links oder rechts ver-

schiebt. Das zu jeder Temperatur gehörige Verhältnis $\frac{\text{Silikat} + \text{H}_2\text{S}}{\text{Sulfid} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}}$ ist aber für jedes Metall verschieden. Ist das Magma sauer, so steht viel Kieselsäure zur Silikatbildung und wenig Schwermetall zur Sulfidbildung zur Verfügung. Dafür ist aber viel H₂S als leichtflüchtige Komponente zugegen. Es bildet sich Pyrit und wenig Kupfer- und Nickelsulfid. Im basischen Magma steht viel Metall zur Verfügung. Es bildet sich Magnetkies mit Kupfer- und Nickelgehalt. Also Kieselsäuremangel begünstigt die Sulfid-

¹⁾ B. Baumgärtel: Eruptive Quarzgänge in der Umgebung des vogtländisch-westerzgebirgischen Granitmassivs Zschr. D. geol. Ges. 1911. S. 201.

²⁾ H. L. Vogt: Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprozesse in basischen Eruptivmagmaten II. Ztschr. f. prakt. Geologie 1893. S. 128.

³⁾ Vgl. F. Wienert: Die Bildungsbedingungen der sulfidischen Kupfer- und Eisenerze usw. Jahrb. Hall. Verband Bd. IV S. 192.

bildung und Kieselsäureüberschuß drängt den Schwefel in das an flüchtigen Komponenten reiche Restmagma. Da die Sulfidschmelze leicht schmelzbar ist, so erstarrt sie nach der Silikatschmelzlösung und kann unter Umständen wieder in diese wie ein jüngeres Gestein eindringen, die eben ausgeschiedene Silikatgemengteile resorbieren und zersetzen usw. Offenbar ist die sulfidische Schmelzlösung auch oft wasserhaltig und es können nach der Erstarrung der Hauptmasse des Sulfides aus ihr sulfidisch-wässrige Restlaugen entstehen. Hierdurch entstehen dann ganz ähnliche Übergänge zwischen sulfidischen Teilmagmen und zugehörigen sulfidischen wässrigen Restlaugen, wie wir sie bei den pegmatitischen Magmen und den pneumatogenen Restlösungen kennen lernten.

Höchst wahrscheinlich gibt es auch analoge eisenoxydische Produkte liquider Entmischung, in denen sich Cr, Ti und wahrscheinlich auch Phosphor ansammeln. Diese eisenoxydischen Spaltungsprodukte können dann ebenfalls als scheinbar selbständige Magmennachschübe (Nachschübe, weil ihre Erstarrung erst später, nach weiter fortgeschrittener Abkühlung erfolgte), das bereits erstarrte Stammagma oder dessen Nebengestein durchsetzen. Bei den phosphorreichen Eisenoxydausscheidungen gibt es oft auch Mineralausscheidungen, die auf das Vorhandensein leichtflüchtiger Mineralisatoren in diesen Magmen hindeuten. So führt das Apatiteisenerz von Kiirunavaara¹⁾ Fluorapatit, Turmalin und Flußspat. Das Eisenerz des Cerro-Mercado,²⁾ das an einen recht sauren Ryolith gebunden ist, Apatit und Topas.

Für die „pneumotektische“ Natur der magmatischen Sulfidausscheidungen sind die Beweise nicht so leicht zu erbringen, wie bei den Magnetit-Apatit-Erzen, da die üblichen Mineralisatoren hier fehlen. Einerseits aber ist zu bedenken, daß ja der Schwefel der Sulfide selbst unzweifelhaft ein „leichtflüchtiger Bestandteil im Magma“ ist, andererseits ist auch gerade bei den Sulfidmassen in basischen Gesteinen der Charakter als zuletzt erstarrtes, also als „Restmagma“ noch viel deutlicher als bei den Pegmatitschlieren und bei den magmatischen Eisenerzen. Die Sulfidnester und größeren Sulfidmassen in den nickelmagnetkiesführenden Gabbrogesteinen sowohl als in den selteneren Kupferausscheidungen in Noriten (z. B. bei Ookiep, Kl. Namaqualand³⁾) sind stets jünger als das umgebende Gestein. Daher ist es auch erklärlich, daß man z. B. von der bedeutendsten Nickelmagnetkieslagerstätte der Erde, derjenigen von Sudbury allen Ernstes behauptet hat⁴⁾,

¹⁾ P. Geijer: Igneous rocks and Iron ores of Kiirunavaara. (Geol. of the Kiruna-Distr. 2). Stockholm 1910.

²⁾ Salazar, Salinas u. a.: El Cerro Mercado, Durango. Inst. Geol. Mexico Bol. Nr. 44 (1924).

³⁾ Rogers: Notes on the Copper Deposits of Little Namaqualand. Transact. geol. Soc. S. Africa VIII 1908. S. 185.

⁴⁾ Wandke und Hoffmann: A Study of the Sudbury Ore Deposits. Economic Geology 1924. S. 169.

der Nickelmagnetkies hätte mit dem Norit, in dem er sich findet und in dessen Nähe er das Nebengestein durchsetzt, nichts zu tun, sondern sei erst nach der Intrusion und Erstarrung des Norites auf Spalten durch Vermittelung von Thermallösungen in das Gestein eingedrungen und hätte dieses imprägniert. Mit Recht weist aber Coleman¹⁾ darauf hin, daß man eine solche Entstehung vielleicht für die großen, ins Nebengestein übersetzenden Sulfidmassen, die sog. offsets vermuten könne, die kleinen Magnetkiesnestchen aber, die an anderen Stellen gleichmäßig im Magma verteilt sind, wären nur als magmatische Differentiationen im Norit selbst erklärlich. Dasselbe gilt auch von den durch J. H. L. Vogt²⁾ beschriebenen „Pyrrhotingabbros“ Norwegens. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß nickelhaltige Noritmagma, sobald sie einen gewissen Schwefelgehalt haben, sich in noch flüssigem Zustand in Silikatismagma und emulsionsartig darin schwebendes nickelhaltiges Eisensulfidmagma entmischen. Die Sulfidtröpfchen vereinigen sich zu größeren Tropfen und zusammenhängenden Massen und sinken nach der Tiefe. Während der Abkühlung bleiben sie aber noch flüssig, nachdem sich die Silikate längst auskristallisiert haben, so daß das Sulfidmagma ein „Restmagma“ wird, das die eben erstarrten Silikate kräftig anzugreifen und zu korrodieren vermag. Es dringt wohl auch auf Spalten in das eben erstarrte Silikatgestein und in das Nebengestein der noritischen Gesamtintrusion ein. Wahrscheinlich vermischt es sich dabei mit den wässerigen Endlaugen, die bei der Silikaterstarrung übrig bleiben, so daß tatsächlich Übergänge zwischen Sulfidmagmen und hydrothermalen bzw. pyrometasomatischen Sulfidausscheidungen existieren (siehe später „Intrusive-Kieslagerstätten“).

Die chemische Zusammensetzung des Sulfidmagmas bei der Entmischung ist derart, daß das Molekularverhältnis Fe:S ungefähr 1:1 beträgt, d. h. daß bei der Erstarrung Magnetkies gebildet wird. Der Nickelgehalt ist im Eisensulfid gelöst, scheidet sich aber im Augenblick der Erstarrung als Pentlandit aus, der oft in orientierten Einlagerungen als mikroskopische Kriställchen den Magnetkies erfüllt. Vielleicht liegt auch eine „Entmischung“ unmittelbar nach der Erstarrung des Magnetkieses vor. Kupfergehalt scheidet sich bei reichlichem Eisengehalt des Sulfidmagmas stets als Kupferkies Cu FeS_2 aus, muß also in FeS-magma als CuS gelöst sein. Oft ist die Verteilung des Kupferkieses im Magnetkies in so feinen Trümchen, daß man auch bei diesem Mineral an eine Entmischung nach der Erstarrung denken könnte.

Anders ist dies bei geringem Schwefel- und hohem Kupfergehalt. Dann kann neben Kupferkies auch Buntkupferkies entstehen, der ein Molekül Cu_2S mehr enthält als der Kupferkies. Man kann diese Verhältnisse an den Erzen

¹⁾ A. P. Coleman: *Geology of Sudbury nickel deposits*. Econ. Geology 1924, S. 565.

²⁾ J. H. L. Vogt: *Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprozesse II Nickelsulfiderze* Ztschr. f. Geol. 1893. S. 125.

von Ookiep (s. oben) studieren.¹⁾ Auffällig ist, daß von hier auch Pyrit als Ausscheidung erwähnt wird, was wieder auf einen höheren Schwefelgehalt des Magmas hindeuten würde. Ist kein oder nur wenig Schwefel vorhanden, so bleibt der Nickelgehalt der Magmen bekanntlich im Magnesiasilikat, besonders im Olivin, isomorph gebunden und tritt erst bei dessen Serpentinisierung und Verwitterung als hydrosilikatisches Verwitterungsprodukt in die Erscheinung. Sowie aber der seltene Fall eintritt, daß ein basisches nickel- und eisenreiches Gestein etwas Arsen enthält, so reißt das Arsen alles Nickel (aber nur dieses) an sich. Es entsteht dann, z. B. in Malaga²⁾, magmatische Nickelarsenür-Lagerstätte, in der der Rotnickelkies NiAs ganz analog auftritt, wie sonst der Nickelmagnetkies. Genügend Platingehalt des Magmas bei hohem Sulfidgehalt scheidet sich als Spuren von Sperryolith $PtAs_2$ aus. Ist ein höherer Platingehalt, wenig Sulfidmagma und gar kein Arsen vorhanden, so scheidet sich gediegenes Platin neben Nickelmagnetkies im Gestein in winzigen Körnchen aus, wie man dies im „Oberen Platinhorizont“ des neuentdeckten Platinvorkommens von Lydenburg nachweisen kann³⁾.

5. Exhalationen der Tiefengesteine.

a) Pneumatohydatogene Restlösungen.

Als pneumatohydatogene Restlösungen wollen wir diejenigen Differentiationen eines erstarrenden Magmas betrachten, die zweifellos nicht mehr als magmatischer Schmelzfluß aufgefaßt werden können, sondern sicherlich als wässerige Lösungen anzusprechen sind, und aus denen die Mineralien daher bezeichnenderweise sehr oft in den Spalten bilateral symmetrisch angeordnet, auskristallisieren. Der Begriff der „wässerigen Lösung“ ist allerdings mit der Einschränkung zu versehen, daß sich das Wasser vielleicht beim Absatz der ersten Mineralausscheidungen oft noch in überkritischem Zustand befunden hat, aber selbstverständlich hat überkritisches Wasser ebenso wie flüssiges, starke, wahrscheinlich sogar viel stärkere Lösungskraft für alle ionendispersen oder molekulardispersen Systeme, die in letzterem gelöst sein können. Zu bedenken ist auch, daß Lösungsgegnossen den kritischen Punkt, soweit wir das feststellen können, wesentlich heraufsetzen, sowohl in bezug auf den Druck als vor allem auch in bezug auf die Temperatur. Möglich wäre es also, daß die pneumatolytischen Restlösungen, obwohl in ihrer Temperatur weit über 374^0 , doch noch „liquid“ nicht „fluid“ sind. Wir

¹⁾ O. Stutzer: Magmatische Ausscheidungen von Bornit. Ztschr. f. Geol. 1907. S. 371.

²⁾ F. Gilmann: Notes on the ore deposits of the Malaga Serpentine. Inst. Min. Met. London 1896. Ztschr. f. Geol. 1897. S. 88.

³⁾ Stanley und Wagner: Journ. Chemical. Metallurgical Soc. S. Afr. März 1925.

dürften dann aber für dies Wasser eine außerordentlich hohe Lösungskraft für fast alle in Betracht kommenden Mineralien voraussetzen.

Der Übergang vom Magma mit reichlichem Gehalt an leichtflüchtiger, vorwiegend aus H_2O (oder $\text{H} + \text{OH}?$) bestehender Komponente zu solchen pneumatohydatogenen Restlösungen ist selbstverständlich ein allmählicher und die Grenze, die wir zu setzen gezwungen sind, ist mehr oder weniger willkürlich. Dieses Fehlen einer scharfen Grenze hat neuerdings einen der bedeutendsten Lagerstättenforscher Amerikas, Spurr¹⁾, dazu verleitet, die Minerausscheidungen in den Erzgängen in ihrer überwiegenden Zahl als magmatische Ausscheidungen und den größten Teil der Gangfüllungen als „ore magmas“ anzusprechen. Die Quarzgänge bezeichnet er als aqueo igneous magma mit viel $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Er suchte eine scharfe Grenze zwischen Restmagmen und magmatogenen Lösungen, und da er von der ganz richtigen Erwägung ausging, daß die offensichtlich an Eruptivgesteine geknüpften Spaltenfüllungen magmatische Differentiationen sind und eine scharfe Grenze nicht fand, so kam er zu der extremen Ansicht, daß selbst noch die meisten Bleizinkerzgänge aus ore magmas auskristallisiert seien. Es sei hier darauf hingewiesen, daß etwa 40 Jahre vor ihm Herm. Credner²⁾ einen ähnlichen Trugschluß zog, oder sagen wir eine ähnlich Outsiderstandpunkt in entgegengesetztem Sinne einnahm. Er war befangen in der seinerzeit weitverbreiteten Sandbergerschen Meinung, daß die Erz- und Mineralgänge fast ausnahmslos als „Lateralsekretionen“ aus dem Nebengestein aufzufassen seien und da er keine scharfe Grenze zwischen offenkundig hydatogenen feldspatführenden Quarzgängen und Pegmatitgängen fand, suchte er auch die Pegmatite als lateralsekretionäre Ausscheidungen aus dem Granit zu erklären. So wie Spurr in übertragenem Sinne recht hat, wenn er die hydatogenen Erzgänge, die doch zweifellos das Produkt magmatischer Differentiation sind, als ore magmas bezeichnet, so hatte auch Credner in übertragenem Sinne recht, da ja die Restmagmen sich aus dem Produkt der Hauptkristallisation hinaus in Spalten oder miarolithischen Hohlräume „lateral sekretionieren“.

Wenn wir uns eine Grenze zwischen den Produkten pneumotektischer Restmagmen und pneumatohydatogener Restlösungen setzen wollen, so ziehen wir sie vielleicht mit dem Auftreten einer mit den anderer Minerausscheidungen gleichartigen Sulfidgeneration. Damit soll nicht gesagt sein, daß in pneumotektischen Restmagmen (Pegmatiten) keine Sulfide auftreten. Wir sehen diese Sulfide aber meist als jüngste Bildungen, die von den älteren Kristallisationen deutlich geschieden sind und diese meist auch sehr deutlich korrodieren. — Von den liquidmagmatisch, aus basischen Massengesteinen

1) Spurr: Ore magmas. Mc. Graw-Hill Book Company 1923, 2 Bde.

2) H. Credner: Geologischer Führer durch das sächsische Grannulitgebirge. Leipzig (Engelmann) 1880.

entmischtet Sulfidmagen sprechen wir hier nicht — oder wir sehen sie, z. B. in miarolithischen Kristalldrusen als jüngste Bildung den anderen Kristallen aufsitzen.

Es soll auch nicht gesagt sein, daß alle pneumatohydatogenen Mineralassoziationen Sulfide enthalten müssen. Im Gegenteil, sehr viele Mineralbildungen solcher Entstehung sind frei von Sulfiden. Bei ihnen ist aber eben dann die Grenze gegen die vorige Klasse, z. B. zwischen zinnsteinführenden Pegmatiten und feldspatführenden Quarzzinnerzgängen, kaum zu ziehen. In vielen Fällen wird uns das Vorhandensein von Eisenspat einen Beweis für hydatogene Entstehung erbringen¹⁾. Auch großindividualisierter durchsichtiger Flußspat spricht für hydatogene Natur der Mineralassoziation, in der er enthalten ist. In unzweifelhaft pneumotektischen Bildungen kennen wir nur den feinkristallinen tiefdunkelblauen Fluorit.

Suchen wir nun die Grenze der pneumatohydatogenen Mineralassoziationen nach der anderen Seite zu bestimmen, gegen die perimagmatisch-hydrothermalen Bildungen, so ist sie noch viel unbestimmter als die eben besprochene, weil die Bildungen, je weiter wir uns vom magmatischen Zentralgebiet entfernen, immer mehr in Einzelfazies sich aufspalten, so daß wir die Grenze sozusagen nicht auf einer Linie zu fixieren haben, sondern sie quer durch eine breite Zone von Erscheinungen legen müssen. Wir gehen bei der Grenzbestimmung am besten zurück auf den ursprünglichen Begriff der „Pneumatolyse“, der ja für die pneumotektischen und mehr noch für die pneumatohydatogenen Bildungen, wie schon der Name sagt, besonders bezeichnend ist. Der Wert ist dabei auf die Silben . . lyse zu legen. Bor- und namentlich fluorhaltige Mineralien sind auch in hydrothermalen Bildungen noch häufig, aber der Dampfdruck der gasförmigen Mineralisatoren in wässriger Lösung ist nur noch gering. Ein Einfluß dieser Stoffe auf das Nebengestein ist daher nur noch dann möglich, wenn ein besonders leicht reagierendes Gestein, etwa ein Kalkstein, mit den Lösungen in Berührung tritt. In den pneumatohydatogenen Restlösungen aber ist der Dampfdruck des Fluors oder Fluorwasserstoffs, der Fluoride, insbesondere z. B. der Zinnfluoride oder der Borsäure so groß, daß sie in das Nebengestein der Zirkulationswege (zunächst Spalten) weit hineindringt und in ihm alles zersetzt, was einer Zersetzung zugänglich ist. So entstehen jene höchst bezeichnenden Lagerstätten, in denen von einem oft außerordentlich schmalen Zufuhrwege aus das Nebengestein beiderseits völlig umgesetzt und ohne scharfe Grenze nach außen hin in ein neues, ganz andersartiges Mineralaggregat umgewandelt ist. Hierher gehören die Greisenbildungen, die als eine Umwandlung eines granitischen oder granodioritischen Gesteins in ein Gemenge von Quarz, Fluorit und Lithion-

¹⁾ Also wäre die Kryolithmasse von Ivigtut, die mit Eisenspat und Zinkblende durchsetzt ist, als pneumatohydatogene Restfüllung einer wahrscheinlich miarolithischen pegmatitoiden Granitmasse aufzufassen.

glimmer oder nur in Quarz und Glimmer oder in Quarz, Topas und Glimmer unter der Einwirkung fluorhaltiger Dämpfe (bzw. fluorreicher überhitzter Lösungen) aufzufassen sind. Hierher gehören auch die „Zwitterbildungen“, die man als Imprägnation eines greisenartig umgewandelten Gesteines mit Zinnerz definieren kann. Auch die Topasierungen sind hierher zu rechnen und vor allem die weitaus häufigste Umwandlung des Nebengesteins durch pneumatolytische Metamorphose, die Turmalinisierung. Als Analogon in chlorhaltigen Pneumatolysen ist hier die meist an die Restlösungen basischerer Gesteine geknüpfte Skapolithisierung zu erwähnen (vgl. S. 145). Soweit eine solche pneumatolytische Wirkung der Lösungen auf das Nebengestein nachweisbar ist, wollen wir sie zu den pneumatohydatogenen Restlösungen rechnen. Jenseits der Grenze besteht die Umwandlung des Nebengesteins mehr in der Zufuhr von OH zu den Komponenten des Nebengesteins, also mehr in einer Hydrolyse als in einer Pneumatolyse. Hierher gehört die Serizitisierung, Paragonitisierung und Epidotisierung. Die Biotitisierung, die chemisch der Serizitisierung sehr nahe steht, ist in ihrer paragenetischen Stellung auffälligerweise sehr nahe mit der Turmalinisierung verwandt.

Eine solche Biotitisierung des Nebengesteins an $\pm$ pneumatohydatogenen Gängen beschreibt z. B. Lindgren¹⁾ vom Erzdistrikt bei Roßland in Britisch-Kolumbien. Sie hat Ähnlichkeit mit der Turmalinisierung, während aber bei dieser zuerst die Feldspäte des Nebengesteins in Turmalin umgewandelt werden, gehen hier zuerst die Eisen-Magnesia-Silikate, besonders die Hornblende, in Biotit über, dann wird auch der Feldspat teils durch Biotit, teils durch Erz (in Roßland handelt es sich um Kupferkies und Magnetkies) ersetzt. Das Endprodukt ist ein Quarz-Biotitgemenge von auffallend hornfelsartigem Gefüge. Nach Vogt²⁾ hat auch an den Kupfergängen von Thelemarken zuerst eine Biotitisierung stattgefunden. Erst später ist der Feldspat in Serizit und Quarz, der Biotit in Serizit und Epidot zerfallen, so daß das Produkt der Thermalmetamorphose trotz des Turmalingehaltes der Gänge ganz den Eindruck einer Serizitisierung macht.

Umgekehrt wie die Turmalinisierung verhält sich die Axinitisierung, die, obwohl sie auf Bildung eines Borosilikates beruht, oft mit weitgehender Epidotisierung, also einer hydrolytischen Umwandlung des Nebengesteins verbunden zu sein pflegt, wie uns Hoerner³⁾ an den Axinitlagerstätten von Thum zeigte. Die Limurite der Pyrenäen dürften allerdings durch rein pneumatolytische Vorgänge entstanden sein.

¹⁾ W. Lindgren, Metasomatic processess in Fissure veins. Transact. Am. Inst. 1903.

²⁾ J. H. L. Vogt: Zur Klassifikation der Erzvorkommen. Ztschr. f. Geol. 1895. S. 149.

³⁾ Th. v. Hoerner: Über die Axinitvorkommen von Thum in Sachsen. Ztschr. d. Geol. Ges. 1910. S. 1.

Sehr eigenartig ist die gelegentlich beschriebene Bildung von Riebeckit als pneumatolytische Mineralbildung. Im Gabbro¹⁾ wird durch alkalireiche Mineralisatoren der Pyroxen zu Biotit umgewandelt, der Kalkgehalt des Gabbro wird bei Zufuhr von TiO_2 und P_2O_5 zur Bildung von Titanit und Apatit verwendet.

Verkieselung des Nebengesteines tritt in beiden Fällen auf, doch besteht sie im Bereich pneumatohydatogener Lösungen in der Ausscheidung von grobkristallinen Quarznestern oder, wenn ein wesentlicher Gehalt an kohlen-saurem Kalk im Nebengestein ist, in der Bildung von Kalksilikaten (Temperino bei Campiglia²⁾). Bei den hydrothermalen Lösungen besteht sie in einer Durchtränkung des Nebengesteines mit feinkristalliner Quarzmasse, also einer Hornstein- oder Chalzedonbildung.

Zweifelhaft wird die Zuordnung dort, wo keine Turmalinisierung, Topasierung oder Fluoritisierung des Nebengesteines nachweisbar ist, aber Turmalin oder Fluorit im Zufuhrweg der Lösungen als Hohlraumfüllung vorkommt. Das Auftreten von Fluorit dürfen wir keinesfalls als Beweis für pneumatogene Lösungen auffassen, denn dieses Mineral findet sich auch weit abseits von Eruptivgesteinen mit Schwerspat und Kalkspat vergesellschaftet.

Anders müssen wir das Auftreten größerer Turmalinmassen im Gange auffassen. Wir müssen bedenken, daß der Turmalin die Elemente Al und K enthält, die in Thermallösungen gar keine Rolle spielen. Hier, wo lithogene Elemente in größerer Menge in den Ausscheidungen vorhanden sind, ist eine Absonderung solcher Gänge von den rein hydrothermalen wohl geboten. Vereinzelte Turmaline aber, zumal wenn sie wie in den oberungarischen Erzgängen in Eisenspat eingewachsen sind, berechtigen uns kaum zur Zuordnung in die pneumatohydatogene Gruppe. Diese Vorkommen beweisen uns aber, daß die Grenze, die wir ziehen wollen, nur eine imaginäre ist und daß in der Natur keine Grenzen, sondern Übergänge vorhanden sind.

Die wichtigsten Typen pneumatohydatogener Exhalationen sind durch folgende Mineralparagenesen gekennzeichnet

Zinnerzgänge. Diese stehen den Pegmatiten wohl am nächsten, da sie sehr oft Feldspäte und sehr oft auch Glimmer führen. Der Glimmer ist in der Regel Lithionit, seltener lithionfreier Kaliglimmer. Biotit ist diesen Mineralparagenesen fremd. Die pegmatitähnlichsten Vertreter dieser Gruppe sind die Zinnerzgänge von Zinnwald³⁾ im Erzgebirge, die in einem kleinen Granitmassiv als konzentrisch angeordnete, horizontale Gangbildungen „Zwitter-

¹⁾ Vgl. O. Erdmannsdörffer: Über Einschlüsse und Resorptionsvorgänge in Eruptivgesteinen. Fortsch. d. Min. usw. Bd. 5 S. 173.

²⁾ A. Bergeat: Beitrag zur Kenntnis der Erzlagerstätten von Campiglia marittima. Neues Jahrb. f. Min. usw. 1901. I. S. 135.

³⁾ K. Dalmer: Der Altenberg-Zinnwalder Zinnerzlagerstättendistrikt. Ztschr. f. prakt. Geol. 1894. S. 313. 1895. S. 228. 1896. S. 1. 1897. S. 265.

flöze“ aufsetzen. Sie führen außer Zinnerz an Erzen nur Wolframit. Die benachbarten Gänge von Altenberg sind rein quarzig. Es sind nur ganz schmale, messerrückenscharfe Spältchen, die das Gestein zu tausenden durchziehen. Neben jedem von ihnen ist das Gestein aber 1—3 cm weit beiderseits mit Zinnerz, etwas Arsenkies und Spuren von mikroskopisch fein verteiltem Wismutglanz erfüllt. Die Gänge am Cornwall¹⁾ in Südengland führen neben Zinnerz viel Kupferkies und gehen teilweise, besonders in dem den Granit überlagernden kontaktmetamorphen Schiefer, in reine Kupfererzgänge über. Sie führen auch Uranpecherz und haben daher für die Gewinnung von Radium in der ersten Zeit, als man die Lagerstätten von Colorado und Katanga noch nicht kannte, eine gewisse Bedeutung gehabt. Auch andere Elemente, die wir als charakteristische Begleiter pneumotektischer Restmagmen kennen lernten, kommen gelegentlich in Zinnerzgängen vor. So führen die Zinnerze von Greenbushes²⁾ in Westaustralien, die mit viel Turmalin verknüpft sind, Niob- und Tantalverbindungen. Die Zinnerze von Embabaa im Swaziland führen Monazit³⁾. Einen besonderen Typus bilden die von Dörpinghaus⁴⁾ beschriebenen Amblygonitzinnerzgänge von Caceres, die in reine Phosphatgänge übergehen. Auch im Erzgebirge, besonders bei Ehrenfriedersdorf tritt Phosphat (hier Apatit) nicht nur in Pegmatitgängen, sondern auch in echten Zinnerzgängen auf. Die Zahl der Orte, an denen Zinnerzgänge vorkommen, ist außerordentlich groß. Die Zinnerzgänge der Art, wie wir sie hier beschrieben haben, sind stets an granitische Tiefengesteine gebunden, wir werden aber im 2. Teil dieses Abschnittes noch andere Zinnerzgänge mit abweichender Mineralparagenese kennen lernen, die an oberflächennahe junge Ergußgesteine, insbesondere Rhyolithe gebunden sind.

Hochinteressant sind die Verhältnisse am Mt. Bischoff, wie sie uns neuerdings durch Weston-Dunn⁵⁾ beschrieben wurden. Es treten echte Zinnerzgänge und allgemeine Zinnerzimprägnationen in Quarzporphyr auf. Vor der Zinnerzzufuhr fand zunächst eine Topasierung des Quarzporphyrs statt, die nach Weston-Dunns Ansicht zu einer Zeit begann, als das Magma noch flüssig war, denn die Quarzdihexaeder umschließen in ihren äußeren Teilen zahlreiche mikroskopische Topaskriställchen. Ihr folgte eine nicht so allgemein verbreitete Turmalinisierung und dann eine örtliche Imprägnation mit Zinnerz (Zinnerz verdrängt den Turmalin und die Pseudomor-

¹⁾ Mac Alister: Geological Aspect of the Lodes of Cornwall. Econ. Geol. 1908.

²⁾ P. Krusch: Zinnerzlagerstätten von Greenbushes. Ztschr. f. prakt. Geol. 1503. S. 378.

³⁾ J. H. L. Vogt: Magma and igneous ore deposits. Econ. Geol. 1926. S. 222.

⁴⁾ W. O. Dörpinghaus: Amblygonit Zinnvorkommen von Caceres. Arch. f. Lagforschung Heft 16.

⁵⁾ J. G. Weston-Dunn: Economic Geology of Mount Bischoff Tin Deposits. Econ. Geol. 1922. S. 193.

phosen von Topas nach Feldspat). Später setzte eine kräftige Serizitisierung (also hydrolytische Umsetzung) ein, bei der große Teile des Topases in Gilbertit und bei Einwirkung alkalischer Lösungen in Damourit übergingen. Schmale basische Gesteinsgänge wurden zu Talk und Pyrophyllit, gleichzeitig setzten sich auch Sulfide ab, als ältestes Magnetkies, dann Arsenkies, Markasit, Pyrit und Kupferkies, der Markasit weist bereits auf eine Temperatur $< 450^{\circ}$. Den Schluß der primären Erzbildungsprozesse bildet der Absatz von Bleiglanz und Zinkblende mit Siderit und einer jüngeren Flußspatgeneration.

Früher glaubte man, alle Zinnerzabsätze als Umsetzungen von gasförmig in den Spalten zirkulierendem Zinnfluorid erklären zu können, weil es Daurée gelungen war, Zinnerz aus Zinnfluorid durch Umsetzung mit Wasser nach der Formel $\text{SnF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4 \text{HF}$ darzustellen. Diese Anschauung ist aber, wie wir schon sahen, wahrscheinlich nicht korrekt. Über die Bindungen der 4 Elemente Sn, O, H und F in den erzabsetzenden Lösungen vor der Auskristallisation wissen wir nichts. Ebenso ist es abwegig, wenn z. B. Vogt eine vorherige Gegenwart des Zinns als SnO_2 im Magma annimmt und für die Ansammlung des Zinnfluorides in den Restdämpfen den umgekehrten Prozeß $\text{SnO}_2 + 4 \text{HF} = \text{SnF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ annimmt.

Wolframitgänge. Diese stehen den Zinnerzgängen sehr nahe. Viele, man kann wohl sagen die Hälfte der Gangvorkommen, führen Zinnerz und Wolframit neben einander, doch sind reine Wolframitgänge ohne Zinnerzgehalt ebenfalls sehr verbreitet. Wolframit ist nicht so häufig mit Arsenkies, Wismutglanz, Kupferkies und anderen Sulfiden verbunden als das Zinnerz.

Der Wolframit ist meist ein kombinierter Manganeisenwolframit. Hier tritt also auch, was sonst nur selten zu beobachten ist, das Element Mangan in die pneumatohydatogenen Restlösungen ein. In Osceola U.S.A. hat man sogar reinen Manganwolframit (Hübnerit). Selten ist reines Eisenwolframiat (Ferberit), das man z. B. in den Lagerstätten von Boulder County findet. Calciumwolframiat (Scheelit) ist in den meisten Wolframitgängen nur untergeordnet enthalten und sehr oft als deutlich sekundäre Bildung durch Umsetzung von Wolframit mit kalkhaltigen Oberflächenwassern entstanden. Die Rolle des hauptsächlichen Wolframerzes spielt es indessen in der hochinteressanten Lagerstätte der Natasmine¹⁾ in Südwestafrika, deren wichtigstes Erz Kupferkies und Buntkupferkies ist. Außerordentlich interessant sind die Verhältnisse der Wolframitlagerstätten des Kukulbeimassives²⁾ in Sibirien. Die Gänge führen in der Nähe des Granites Wolframit, mehr

¹⁾ E. Reuning: Die Natasmine in SW.-Afrika. N. Jahrb. Beil. Bd. 52 Abt. A. S. 192.

¹⁾ F. W. Vogt: Nutzbare Lagerstätten Südafrikas. Zeitschr. f. Geol. 1908. S. 28.

²⁾ L. v. zur Mühlen: Die Lagerstätten von Wolfram, Zinn und Molybdän in Rußland. Osteuropainstitut, Bergbau und Hüttenkunde H. 1.

abseits von diesem Gestein vorwiegend Scheelite. Gleichzeitig nimmt der Gehalt der Gänge an Sulfiden zu. Übrigens ging auch in Leadville die Scheelitführung mit zunehmender Tiefe der Gruben, also mit Annäherung an das erzbringende Eruptivgestein, nach Fitch und Loughlin³⁾ in Wolframit über.

Eine besondere Stellung nehmen die pneumatohydatogenen Molybdänglanzlagerstätten ein. So wie der Molybdänglanz sehr oft mitten im mehr oder weniger normalen Granit auf Klüften oder in kleinen Nestern auftritt, ohne deutliche Beziehungen zu Pegmatitgängen, so sind auch die Mehrzahl der eigentlichen Molybdänglangzgänge reine Quarzgänge mit Molybdänführung ohne enge Beziehungen zu Zinnerzgängen. Dennoch kommen Übergangstypen vor. So hat man z. B. in Sadisdorf im Erzgebirge Molybdänglanz zusammen mit Zinnerz, Kupfererz und Wismutglanz. Auch die eben erwähnte Natasmine führt reichlich Molybdänglanz und in den gleich zu besprechenden Turmalin-Kupfererzgängen ist das Beibrechen geringer Mengen von Molbydänglanz eine sehr häufige Erscheinung.

Eisenglangzgänge. Einen etwas isoliert stehenden Typus pneumatohydatogener Gänge bilden die Quarz-Eisenglangzgänge, die vermutlich ziemlich häufig sind, aber da sie weder ein besonders interessantes Mineral führen, noch wegen der innigen Verwachsung von Quarz mit oxydischem Eisenerz, für die Eisenindustrie von Wichtigkeit sind, bleiben sie meist unbeachtet. Bekannt und wissenschaftlich beschrieben ist von dieser Art des Vorkommens nur dasjenige vom Gleisinger Fels¹⁾ im Fichtelgebirge. Auch die Vorkommen von Rothau und Framont, die neben Eisenglanz auch Magnetit führen, sind durch Beibrechen von Turmalin und Flußspat mit der Gruppe der pneumatohydatogenen Gänge nahe verknüpft.

Turmalinkupfergänge. Wir hatten schon bei den Zinnerzgängen gesehen, daß vielfach mit den Zinnerzen auch Kupfererze vereinigt sind. So gibt es denn auch an verschiedenen Orten der Erde zinnfreie pneumatolytische Kupfererzgänge. Bezeichnenderweise sind diese Gänge niemals mit Topas oder Lithionglimmer oder mit Topasierung ihres Nebengesteines verknüpft, eine Zufuhr von Fluor hat also nicht stattgefunden, sondern Bor ist (neben Schwefel) die einzige leichtflüchtige Komponente. Nur Turmalin findet sich mit dem Erz, imprägniert auch in schmalen Streifen beiderseits das Gestein. Wismutmineralien sind hier noch wesentlich häufiger als in den Zinnerzgängen. Zurücktretend, findet man die auch von den Zinnerzgängen bekannten Metalle Molybdän, Wolfram (als Scheelit!) und Uran. Apatit ist mehrfach beobachtet, in einigen Fällen auch Beryll und bemerkenswerter-

¹⁾ Fitch und Loughlin: Wolframit und Scheelit at Leadville. Econ. Geol. 1916 Heft 47.

²⁾ W. Fink: Die Eisenglimmervorkommen am Gleisinger Fels. Geogn. Jahreshfte 1906.

weise Rutil. Die wichtigsten Gebiete solcher Gänge sind Thelemarken im südl. Norwegen und gewisse Gebiete von Chile (Remolinos, Las Condes, Tamaya). Doch kennt man noch eine ganze Reihe anderer Fundorte solcher Gänge¹⁾. In Thelemarken ist in den Erzen immer das Verhältnis $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:1$. Je nachdem, ob viel oder wenig Schwefel zur Verfügung stand, bildete sich Kupferkies (CuFeS_2) oder ein Gemisch von Kupferglanz und Eisenglanz, also $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Bemerkenswert ist, daß das Ausgangsgestein dieser Vorkommen meist kein ganz extrem saurer Granit ist.

Als Seltenheit kommen auch turmalinführende Abarten von anderen Gangtypen vor, die in der Regel turmalinfrei sind und zu den hydrothermalen Bildungen gerechnet werden müssen. Die Erzgänge von Rochester Nevada führen das Kupfererz nicht wie die eigentlichen Turmalinkupfergänge als Kupferkies und Buntkupferkies, sondern als Fahlerz. Wismut fehlt, dafür ist im Fahlerz ein hoher Gold- und Silbergehalt nachzuweisen. Im Anfang der Mineralisation bildete sich hier nicht Turmalin sondern Dumortierit. Die älteren Erzbildungen sind goldreich, die späteren silberreich. Die Gänge des Helena Districtes führen sogar silberhaltige Bleierze mit Turmalin.

Titankupfererzgänge. Eine ähnliche Stellung wie die apatitführenden Gabbropegmatite Südnorwegens unter den pneumotektischen Restmagmen, nehmen die Titankupfererzgänge unter den pneumatohydatogenen Restlösungen ein. Sie sind uns besonders durch die Untersuchungen Westphals²⁾ an den Vorkommen von Rehoboth und Otjozonjati bekannt geworden, der sie als Pegmatitgänge auffaßt, vgl. S. 147. Das Element Titan, das in den chilenischen Turmalinkupfererzgängen als Seltenheit in der Form von Rutil (TiO_2) gefunden wird, ist hier sehr verbreitet. Außer als Rutil, dessen Kristalle bis 35 cm Länge erreichen, findet es sich auch als Titaneisenerz (FeTiO_3), das auch in den Gabbropegmatiten und namentlich im Gabbro selbst vielfach vorkommt. Die Titankupfererzgänge führen neben Quarz auch Orthoklas, seltener einen sauren Oligoklas, Turmalin und Apatit. Auch Glimmer ist zugegen, aber neben Muskowit (stets ohne Lithiumgehalt) auch Biotit, den wir schon in den Gabbropegmatiten fanden. Erz ist meist Kupferkies und Schwefelkies, gelegentlich auch etwas Molybdänglanz. Echte Greisenbildung und Turmalinisierungszonen im Nebengestein fehlen. Die Vorkommen stehen also an der Grenze der pneumatohydatogenen Bildungen. Die Titankupfererzgänge leiten hinüber zu den schon von Breithaupt als besondere Gruppe ausgeschiedenen Gängen der „Titanformation“, die ohne wesentlichen Erzgehalt aber als berühmte Minerallagerstätten vielfach in den

¹⁾ O. Stutzer: Turmalinführende Eisenerzgänge von Framont-Rothau in den Vogesen. Ztsch. f. prakt. Geol. 1908. S. 70.

¹⁾ Vgl. Beck-Berg: Abriß der Lehre von den Erzlagerstätten 1922. S. 133.

²⁾ H. Westphal: Die Kupfererzpegmatite von Otjozonjati. Ztschr. f. prakt. Geol. 1914. S. 385.

Zentralalpen vorkommen, die wir aber nicht mehr zu den pneumatolytischen rechnen können.

Kontaktmetasomatose.

Wenn die bei der Erstarrung des Magmas frei werdenden Restlösungen keine Gelegenheit haben, sich auf Spalten zu sammeln, so durchdringen sie diffus das eben erkaltete Gestein und das an das Magma grenzende Nebengestein. Die Veränderungen, die sie im Magma selbst hervorrufen, bezeichnen wir als Autometamorphose. Sie unterscheidet sich nicht wesentlich von den Vorgängen, die wir schon als Wirkung der Lösungen (bzw. überkritischen Gase) neben den mineralführenden Spalten kennen lernten, nur daß sie in diesem Falle das ganze Gestein mehr oder weniger gleichmäßig beeinflussen. Es gehören hierher Greisenbildungen und Topasierungen ganzer Intrusivmassen, Bildungen von Turmalingranit u. a. m. Wenn gleichzeitig mit der Autometamorphose Faltungsdruck wirkt, so wird das Gestein weitgehende Umkristallisation unter Annahme von Schieferung erleiden. Viele Orthogneise, besonders Turmalingneise, haben ihre Textur zum weit überragenden Teil während der Autometamorphose erhalten. Die Lösungen, die ins Nebengestein eindringen, bewirken die im letzten Abschnitt dieses Buches näher zu besprechende Stoffzufuhr bei der Kontaktmetamorphose. Diese Vorgänge sind zumeist von der im wesentlichen durch Hitzewirkung verursachten Metamorphose des Nebengesteins von Intrusivmassen schwer zu trennen, da beide Vorgänge sich überlagern. Immerhin bietet ein Vergleich zwischen der chemischen Zusammensetzung des unveränderten und des am Kontakt veränderten Nebengesteins einen Anhalt dafür, welche Elemente zugewandert sind. Streng genommen muß man von der Stoffzufuhr bei Metamorphose diejenigen Fälle abtrennen, in denen die einer Gesteinsschicht zugeführten Stoffe nicht aus dem Magma selbst, sondern aus einer benachbarten, chemisch anders zusammengesetzten Nebengesteinsschicht entstammen (Stoffaustausch bei der Metamorphose). Sehr oft läßt sich aber die Trennung nicht durchführen. Haben wir z. B. Kalksteinlinsen in einer silikatischen Schichtfolge eingelagert und sehen, daß im Kontaktbereich der Kalk in ein Gemenge von Kalksilikaten übergegangen ist, so wird es schwer sein, festzustellen, ob die Kieselsäure aus den magmatischen Restlösungen selbst stammt oder ob sie etwa von diesen Lösungen beim Durchdringen der Silikatgesteine erst aufgenommen worden ist. Meist werden sogar beide Vorgänge miteinander verbunden sein, denn die magmatische Lösung wird, wenn sie diffundierend die Poren des silikatischen Sedimentes durchzieht, alsbald in chemisches Gleichgewicht mit diesem Material gelangen, d. h. sie wird ihre chemische Zusammensetzung unter Austauschprozessen ändern. Die Lösung, die dann mit Kalkstein in Berührung kommt, ist also bereits eine andere als die, welche aus dem Eruptivgestein auswanderte. Im vorliegenden Falle wird

wahrscheinlich ihre relative Konzentration an SiO_2 größer sein. Die Umwandlung des Kalkes in Kalksilikate wird also intensiver und einen Teil der Kieselsäure kann man ganz mit Recht als Derivat des an den Kalk grenzenden kieseligen Sedimentes ansehen.

Ein typischer Fall eines Stoffaustausches bei der Kontaktmetamorphose liegt z. B. wahrscheinlich in den Fällen vor, in denen Wechsellagerungen von metamorphen basischen Ergußsteinen und Tuffen (Grünschiefer, Chloritschiefer, Hornblendeschiefer) mit Kalksteinschichten im Kontaktbereich in Kalksilikatgesteine mit Magnetitlagern übergehen. Für die Lagerstätten von Schmiedeberg im Riesengebirge nimmt Berg¹⁾ an, daß solche Vorgänge der Bildung des Eisenerzes zugrunde liegen, denn das mächtigste und aushaltendste Magnetitlager liegt regelmäßig an der Grenze von Kalk und Chloritschiefer und geht bei der Vertaubung in magnetitreichen Chloritschiefer über. Da wir aber auch andren Ortes (z. B. bei Schwarzenberg im Erzgebirge) im Kalk des Kontaktbereiches Magnetitlager sich bilden sehen, dürfen wir annehmen, daß die Restlösungen granitischer Magmen auch von Haus aus genug Eisen enthalten, um unter gegebenen Verhältnissen Magnetit zu bilden. Der Absatz der zugeführten Stoffe im vorliegenden Fall, z. B. des Magnetites, erfolgt dabei nicht etwa nur in den Hohlräumen und Poren des Nebengesteins, sondern es findet ein Austausch statt derart, daß in dem Maße, wie das eine Mineral sich absetzt, Molekül für Molekül das andere in Lösung geht. Dieser Vorgang, der einer Pseudomorphosenbildung im großen entspricht, wird bekanntlich als Metasomatose bezeichnet.

Genauere Studien über den besonderen Fall der metasomatischen Verdrängung verschiedener Gesteine durch eisenhaltige Thermalwässer und über die Entstehung von Eisenglanz oder Magnetit in solchen Fällen verdanken wir Kuhara. Kalzit und Siderit bilden mit Ferrichlorid und Ferri-sulfat stets Hämatit, mit Ferrochlorid und Ferrosulfat stets Magnetit. Siderit wird leichter durch Magnetit verdrängt als Kalkstein, besonders leicht aber erfolgt die Verdrängung eines Kalkes mit fein verteiltem Eisenoxydulsilikat (Chlorit, Serpentin usw.). Ebenso erfolgt Magnetitbildung bei der Einwirkung von Ferrosalzlösungen auf silikatische Gesteine mit viel Ferrosilikat, z. B. Propylit. Ferrisalzlösungen erzeugen im Kalkstein Hämatit, ist aber Eisenkarbonat oder Eisenoxydulsilikat zugegen, so entstehen magnetische Hämatite, die Kuhara²⁾ im Gegensatz zu Frebold³⁾ stets für Hämatit mit Magnetitbeimengung hält. Die Metasomatose der chemisch

¹⁾ G. Berg: Die Magneteisenerzlager von Schmiedeberg im Riesengebirge. Jahrb. Kgl. Preuß. Geolog. Landesinst. 1903.

²⁾ M. Kuhara: Experiments on the Hydrothermal Precipitation of Magnetite and Hematite. Japanese Journ. of Geology a. Geography Vol. IV. S. 1—31.

³⁾ G. Frebold: Über magnetischen und nichtmagnetischen Eisenglanz. Zentralbl. f. Min. usw. 1926 A. S. 314—321.

außerordentlich wirksamen Restlösungen ergreift keineswegs bloß Kalksteine, sondern kann auch rein silikatische Gesteine ersetzen. W. Obrutschew¹⁾ beschrieb uns solche Metasomatosen von Abakansk und Telbes in Sibirien.

V. M. Goldschmidt²⁾ hat bei seinen klassischen Untersuchungen der Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet folgende Arten der Kontaktmetasomatose aufgestellt.

Alkalimetasomatose	Schwefelmetasomatose
Magnesiummetasomatose	Wasser- und Kohlensäuremetasomatose
Kalkmetasomatose	Phosphormetasomatose
Eisenmetasomatose	Kohlenstoffmetasomatose
Nickelmetasomatose	Kieselsäuremetasomatose
Fluor-Chlor-Bormetasomatose.	

Diese rein chemische Einteilung umfaßt die Wirkungen sowohl pneumatohydatogener Restlösungen als rein hydrothormaler magmatischer Exhalationen. Der pneumatohydatogenen Gruppen gehören im wesentlichen folgende Metasomatosen an:

Alkalimetasomatose, die sich im Kontaktbereich basischer Gesteine meist als eine Zufuhr von Natron darstellt. Hierher gehören die von Milch³⁾ beschriebenen Natronhornfelsen im Diabaskontakt. Bisweilen entstehen auch aus der Tonerde tonreicher Sedimente unter Zufuhr von Kali orthoklasreiche Kontaktgesteine.

Die Eisenmetasomatose wurde schon im Vorstehenden kurz erwähnt. Zu ihr gehört aber nicht nur die Bildung von Magnetitmassen, sondern vor allem die Bildung von eisenhaltigen Kalksilikaten aus Kalkstein durch gleichzeitige Zufuhr von Eisen und Kieselsäure. Der wichtigste Vorgang dieser Art ist die Bildung von Andraditskarn⁴⁾, sowie von eisenhaltigen Pyroxen- und Hornblendemineralien aus Kalksteinen. In seltenen Fällen finden sich in den Skarnen auch Mangansilikate, doch ist es oft nicht sicher, ob dem Magangehalt mit dem Eisen aus dem Granit zugeführt oder schon ursprünglich im Kalk enthalten war. Auch Magnesiumzufuhr ist nicht selten mit der Skarnbildung verbunden in der Art, daß das entstehende Silikatgestein wesentlich reicher an Mg ist als der dolomitische Kalkstein, aus denen es hervorging, z. B. die Skarne und Serpentine (das sind in diesem Falle

¹⁾ W. Obrutschew: Metallogenetische Gebiete und Epochen Sibiriens. Abh. z. prakt. Geol. und Bergwirtschaftslehre H. 6. S. 38.

²⁾ V. M. Goldschmidt: Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet. Videnskapselsk. Skr. I Mat.Nat. Kl. 1911.

³⁾ L. Milch: „Die Umwandlung der Gesteine“ in Salomon: Grundzüge der Geologie S. 295.

⁴⁾ Skarn ist das schwedische, in der Lagerstättenlehre allgemein gebräuchliche Wort für Kalk- und Magnesiasilikatgesteine metamorpher Entstehung.

serpentinisierte Kontaktmagnesiumsilikate) von Reichenstein in Schlesien. Das Mineral, welches bei der Skarnbildung unter Magnesiumzufuhr oder bei der Umwandlung von magnesiareichem Dolomit entsteht, ist meist nicht Olivin, sondern meist der fluorhaltige(!) Humit und Klinohumit¹⁾).

Über die Fluor-Chlor-Bor-Metasomatose haben wir schon ausführlich gesprochen. Sie besteht in der Bildung ausgedehnter Massen von Topas- oder Lithionitgreisen, oder in ausgedehnter Turmalinisierung des Nebengesteins an sauren Magmenintrusionen oder in der Skapolithisierung des Gesteines im Kontakt mit basischen Tiefengesteinen. Wir können dabei mit Goldschmidt noch zwei Fälle unterscheiden: Topasierung, Turmalinisierung und Skapolithisierung des Feldspates im Nebengestein durch Zufuhr von Fluor, Bor oder Chlor allein oder Bildung von Topas-Lithionit, von Turmalin oder Skapolith aus dem Tonerdegehalt des Nebengesteines unter gleichzeitiger Zufuhr von Alkali mit den Mineralisatoren.

Die Zufuhr von Sulfiden pflegt in der rein pneumatolytischen Phase noch nicht einzutreten. Nur Magnetkies finden wir oft als Gemengteil der Skarne und Wismutglanz ist bisweilen in Mineralparagenesen der echten Kontaktmineralien zu finden. Größere Mengen von Sulfiden sind stets jünger als Granat, Magnetit, Pyroxen usw. und pflegen diese Mineralien zu verdrängen. Dies beweist uns, daß die Lösungen, die die Hauptmasse der Sulfide herbeibrachten, mit den Bodenkörpern der pneumatohydatogenen Restlösungen nicht mehr im chemischen Gleichgewicht waren, sich also von diesen älteren Lösungen wesentlich unterschieden²⁾.

Basische, aber alkalireiche Gesteine, z. B. Nephelinsyenit scheinen einer anderen echt pneumatolytischen Schwefelmetasomatose fähig zu sein, nämlich der Bindung von Alkalisulfid, Alkalichlorid oder Alkalisulfat an die Feldspate oder Feldspatvertreter unter Entstehung von Sodalith, Nosean und Hauyn. Dieser Vorgang wird uns durch Brauns von den Einschlüssen im Trachyt des Laacher Sees eingehend geschildert.³⁾

Metasomatische Verdrängung von Kalksteinen, seltener Silikaten, durch Fluorapatit stellt sich als pneumatohydatogene Phosphormetasomatose dar.

Die Kohlenstoffmetasomatose äußert sich in der Bildung von graphithaltigen Gesteinen im Kontaktbereich. Ein besonders interessantes Gestein dieser Art ist das als Gravhala (Graufels) bezeichnete, durch winzige Graphitflitter dunkelgrau gefärbte Andraditskarn, z. B. von Elsjö in Hadeland bei Christiania. Jedoch ist man selten ganz sicher, inwieweit die jetzt graphitführenden Gesteine schon vor der Kontaktmetamorphose Kohlenstoff,

1) G. Berg: Zur Genesis und Systematik schlesischer Erzlagerstätten. Zentralbl. f. Min. usw. 1920. S. 203.

2) G. Berg: Die Gliederung des Vorgangs der Kontaktmetamorphose.

3) R. Brauns: Die kristallinen Schiefer des Laacher Seegebiets und ihre Umwandlung zu Sanidinit. Stuttgart 1911.

vielleicht als Kohlenwasserstoff bituminöser Sedimente enthielten, inwieweit Kohlenstoff aus Nachbarsedimenten eingewandert ist oder inwieweit der Kohlenstoff wirklich aus dem Magma stammt. Betreffs der Graphitlagerstätten in der Gegend von Passau herrscht darüber noch lebhaftes Kontrovers.¹⁾

Die Kieselsäuremetasomatose erschöpft sich entweder in einer Verkiezelung der Gesteine, also einer Imprägnation mit Quarz, oder in einer Umbildung von kohlensaurem Kalk in Kalksilikat, die nach synthetischen Experimenten bei Temperaturen nicht unter 500° vor sich gegangen sein kann.

Natürlich besteht eine enge Verwandtschaft zwischen den Mineralbildungen, die wir bei Besprechung der Pegmatitgänge und extrem-pneumatolithischen hydatogenen Gängen kennen lernten und den Mineralbildungen, die im Kontaktbereich auftreten. Dennoch sind auch wesentliche Unterschiede vorhanden. Vor allem sind Zinnerz und Wofram in den Gängen sehr verbreitet, in den Kontaktmetasomatosen recht selten, während umgekehrt Eisenminerale, besonders Magnetit, in den Gängen zurücktreten, in den Kontaktmetasomatosen sehr häufig sind. Es hat dies seinen Grund darin, daß die meisten Kontaktmetasomatosen aus Exhalationen großer kompakter, noch wenig differenzierter Eruptivstöcke sich bildeten, während die Pegmatite und Zinnerzgänge meist aus Magmen ausgeschieden sind, die wie Reiher l. c. dies für die Zinngranite annimmt, schon vorher einer weitgehenden Differentiation in der Richtung kieselsäurereicher und an flüchtigen Gemengteilen reicher Magmen unterlegen haben.

Ist es für die Zinnerzgänge schon ziemlich unwahrscheinlich, daß das Zinn als gasförmiges Zinnfluorid zugeführt wurde, so ist es für die ungeheuren Eisenmassen der Kontaktmagnetitlager oder der Andraditskarne noch viel unwahrscheinlicher, daß sie als Fluoride oder Chloride herbeigeführt wurden. Wo sollten die ungeheuren Mengen an freiwerdenden Halogenelemente geblieben sein. Foshag l. c. nimmt deshalb an, daß das Eisen aus dem Magma in Form komplexer Eisenhydrosilikate auswanderte, die in den überhitzten Lösungen leicht löslich waren (vgl. S. 137).

b) Perimagmatische, hydrothermale Exhalationen.

Schon im vorigen Kapitel hatten wir mehrfach darauf hinweisen müssen, daß die Grenze zwischen pneumatohydatogenen und hydrothermalen Mineralparagenesen nicht scharf ist. Von den pneumotektischen Restmagmen über die pneumatohydatogenen Restlösungen zu den hydrothermalen Exhalationen führt in der Natur eine ununterbrochene Reihe und die Grenzen sind mehr oder weniger willkürlich gewählte Punkte dieser Reihe. Noch

¹⁾ E. Kaiser: Zur Entstehung der Passauer Graphitlagerstätte. Geol. Rundschau Bd. 13. S. 321,

unbestimmter ist die Grenze zwischen perimagnetischen und apomagnetischen hydrothermalen Mineralparagenesen. Von einer Grenze kann man hier eigentlich gar nicht sprechen und es wäre richtiger, die beiden Bezeichnungen rein relativ aufzufassen, etwa wie man von elektropositiven und elektronegativen Elementen spricht, eine Mineralparagenese kann zugleich apomagnetischer als eine andere und perimagnetischer als eine dritte sein. Vom Standpunkt der Erzlagerstättenlehre könnte man die perimagnetischen Lagerstätten etwa als das Reich der durch Quarz und Sulfide charakterisierten Paragenesen definieren. Im apomagnetischen Gebiet bilden Schwerespat und Karbonat die Leitminerale, und Sulfide treten meist der Menge nach zurück. Ausnahmen sind aber natürlich häufig. Vor allem fehlt SiO_2 niemals ganz in apomagnetischen Paragenesen und tritt meist als Quarz, öfters aber auch als Chalzedon auf. Eisenspat hingegen geht oft weit in die perimagnetischen Lagerstätten hinein und ist selbst pneumatohydatischen nicht ganz fremd, vgl. S. 149.

In dem Maße, wie die Exhalationen des Magmas ins thermale übergehen, also in dem Maße als mit abnehmender Entfernung vom Magma und damit auch mit abnehmender Temperatur Kondensation eintritt, vermischen sich die Thermallösungen mit den nicht juvenilen Wässern, die im Gestein meist nur als „Bergfeuchtigkeit“, teilweise aber auch in offenen Spältchen und sonstigen Hohlräumen vorhanden sind. Dadurch wird die chemische Zusammensetzung natürlich in einem Sinne geändert, der sich nicht bloß aus zunehmender Abkühlung der magmatischen Exhalation ableiten läßt. Die Wasser der „profunden Zirkulation“¹⁾ stehen fast stets im chemischen Gleichgewicht mit dem Gestein, in dem sie Jahrtausende, ja selbst geologische Zeiträume hindurch stagnierten oder sich nur ganz langsam bewegten. Daraus geht hervor, daß durch die Vermischung mit den nicht juvenilen (in diesem Falle am besten als resurgent bezeichneten) Wässern die chemische Zusammensetzung der Thermen eine Beziehung zu dem Gestein erhält, welches sie durchströmen und der alte Satz, den schon Galenus über die Mineralquellen aufstellte:

Tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt

gewinnt, je apomagnetischer die Thermallösungen werden, immer mehr an Richtigkeit. Natürlich tritt eine solche Wechselbeziehung zwischen dem Nebengestein und der Thermallösung auch durch die Berührung von ursprünglich rein magmatogener Lösung mit dem Gestein der Spaltenwände ein, solange aber die Thermallösung noch ziemlich schnell strömt, oder sobald die Spaltenwände durch erste Mineralinkrustationen bedeckt sind, wird diese Wirkung sehr zurücktreten.

¹⁾ G. Berg: Über die Begriffe vados und juvenil und ihre Bedeutung für die Lagerstättenlehre. Ztschr. f. prakt. Geologie 1920 S. 000.

Die Abhängigkeit der Mineralparagenese vom Nebengestein ist also in den hydrothermalen Spaltenfüllungen besonders groß. Das bezieht sich aber nur auf die in der Spalte selbst gebildeten Mineralausscheidungen. Diese ist in den pneumatohydatogenen Spaltenfüllungen bei weitem nicht so groß, weil die starke chemische Energie der überhitzten und verhältnismäßig konzentrierten Lösungen die nur schwachen Einwirkungen des Nebengesteines völlig überwiegt. Die sehr lebhaften Umwandlungen durch die von den Spalten aus ins Nebengestein vordringenden Lösungen sind natürlich in den pneumatohydatogenen Lagerstätten viel heftiger und da diese Umwandlungen ihrem ganzen Wesen nach Reaktionen zwischen den Lösungen und den Komponenten des Gesteines sind, so sind sie selbstverständlich von der Zusammensetzung dieses Gesteines abhängig. Eine Topasierung der Feldspäte kann nur in einem feldspathaltigen Gestein erfolgen usw.

Die Thermalmetamorphose, die an hydrothermalen Lösungen ausgeübt wird, ist meist ziemlich einförmig. Sie besteht im wesentlichen aus einer Hydratisierung. Alkalisilikate verfallen der Serizitisierung bzw. bei hohem Natriumgehalt der Paragonitisierung, Eisenmagnesiumsilikate der Chloritisierung oder der Epidotisierung. Die Paragonitisierung wurde zuerst von Killig¹⁾ an Schwarzenberger Erzlagerstätten beschrieben. Wahrscheinlich ist sie wesentlich häufiger als bisher bekannt ist, denn Unterscheidung zwischen Serizit und Paragonit ist ja unter dem Mikroskop nicht möglich, und da wohl chemische Untersuchung des kryptokristallinen Glimmermaterials meist nicht stattgefunden hat, so wird manche Paragonitisierung als Serizitisierung beschrieben worden sein. Bisweilen tritt bei perimagmatischen, öfter bei apomagmatischen statt der Serizitisierung eine Kaolinisierung ein. Die Kaolinisierung setzt das Vorhandensein freier Säuren in der Thermallösung voraus, denn sie ist mit einer Entziehung der Alkalien aus dem Alkalialumosilikat (Feldspat) verbunden.

Weitgehendere Umwandlungen des Nebengesteines finden nur dort statt, wo die Lösungen mit chemisch leicht reagierenden Gesteinen, insonderheit mit Kalksteinen zusammentreffen, dann kann Barytisierung oder Magnesitbildung bzw. Dolomitisierung eintreten. Die Barytisierung ist allerdings mehr als Metasomatose, denn als Metamorphose aufzufassen, da ja die chemischen Komponenten des entstehenden Barytgesteins vollkommen andere sind als die des ursprünglich vorhandenen Kalksteines.

Die Zahl der perimagmatischen Paragenesen, die sich unmittelbar aus den Lösungen in Hohlräumen, also ohne Metasomatose ausgeschieden haben, ist sehr groß. Es fehlt auch noch sehr an einer klaren Übersicht und eingehenderen Beschreibung eines großen Teiles dieser Gebilde. Das Interesse des Geologen für diese gelegentlichen, meist gering mächtigen Spalten-

¹⁾ Killig: Über eine Umwandlung von Phyllit in ein dichtes Paragonitgestein. Zentralbl. f. Min. 1913. S. 203.

füllungen ist nicht groß. Die Mineralogen aber haben sich bis vor kurzer Zeit noch wenig mit diesen paragenetischen Dingen beschäftigt. Wohl wurde Wert darauf gelegt, welche Mineralien in derselben Mineralstufe oder Kristalldruse an diesem oder jenem Fundort gern zusammen vorkommen, aber die so gewonnenen Erfahrungstatsachen genetisch auszunutzen und auszuwerten, wurde nur in seltenen Fällen versucht. Erst in neuerer Zeit ist man energisch auch in diesem Bereich der Minerallagerstätten an die Lösung paragenetischer Fragen gegangen. Die Forschungen von Niggli¹⁾, Goldschmidt²⁾ und Koenigsberger³⁾ beginnen über die Fragen Licht zu verbreiten und wie ein Fremdling ragt in der Mitte des vorigen Jahrhunderts aus dem Walde der rein beschreibenden oder optisch-physikalisch arbeitenden oder nach den chemischen Konstitutionen der Mineralien forschenden Mineralogen vereinzelt, die als Mensch wie als Forscher gleich originelle Gestalt August Breithaupts⁴⁾ hervor, dessen Werk „Die Paragenesis der Mineralien“ uns noch heute manches interessante zu sagen hat, und dessen Leben und Wirken erst 60 Jahre später durch Felix Cornu⁵⁾ der unverdienten Vergessenheit wieder entrissen wurde. Das geringe Interesse, das früher für hydrothermale Mineralparagenesen bestand, bedingt es, daß systematisch nur diejenigen erforscht sind, die uns nutzbare Mineralien liefern können, und daß wir in diesem Kapitel der chemischen Geologie mehr noch als in den anderen auf die Ergebnisse bergmännisch-geologischer Lagerstättenforschung angewiesen sind.

Hier verdanken wir vor allem dem Amerikaner Lindgren und seiner Schule wichtige Aufklärungen. Lindgren hat versucht, bei der Systematik der Erzlagerstätten in weitgehendem Maße ihre Bildungstemperatur zu berücksichtigen. Als perimagmatisch-hydrothermale Paragenesen sind die Erzlagerstätten seiner Klasse der durch heiße aufsteigende Wässer in großer Tiefe oder bei hoher Temperatur und Druck entstandene Lagerstätten anzusehen.

Räumliche Verknüpfungen von perimagmatischen mit pneumatohydatogenen und selbst pneumotektischen Minerallagerstätten sind vielfach beobachtet worden. Ein gutes Beispiel bietet Wallace⁶⁾ durch die Beschrei-

1) P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie. Berlin (Borntraeger) 1920.

2) V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I. Videnskapselskapets Skrifter I 1923 Nr. 3.

3) J. Koenigsberger: Über alpine Mineralagerstätten I und II. Abh. Bayer. Akad. d. Wiss. Bd. 28 Nr. 10 und 11.

4) A. Breithaupt: Die Paragenesis der Mineralien. Freiberg (Engelhardt) 1849.

5) F. Cornu: A. Breithaupt, seine Bedeutung für Kolloidchemie und Mineralogie. Ztschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide Bd. 4 H. 6.

6) R. C. Wallace: Relationships in Mineral Deposits of Northwestern Manitoba. Econ. Geol. 1925. S. 431.

bung der Golderzlagerstätten des nordwestlichen Manitoba: Die Goldgänge lassen sich hier in vier Gruppen teilen; solche mit Scheelit und Molybdänglanz in engster Beziehung zu Pegmatigängen, solche mit Arsenkies, Turmalin und Pyrit, solche mit Bleiglanz und Pyrit und endlich solche mit Antimonglanz und Pyrit. Von diesen sind die zuerst genannten am engsten, die zuletzt genannten am wenigsten mit Eruptivgesteinen räumlich verknüpft. Mit den Gängen sind metasomatische Erzmasse, meist kompakte Linsen in Ruschelzonen, verbunden und diese gliedern sich in analoger Weise in Magnetkies-Pyritlager, Pyrit- Kupferkies- Zinkblendelager, Zinkblende-Bleiglanz-Antimonglanzlager. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die zahlreichsten Lagerstätten nicht in der Nähe der großen Batholiten auftreten, sondern dort, wo das Magma sein Nebengestein mit zahlreichen kleinen Batholiten und Gängen durchsetzt hat.

Ähnlich liegen die Verhältnisse im Pearl-Lake-Gebiet der Gegend von Porcupine, Ontario.¹⁾ Man findet hier stockförmige Massen von Quarzporphyr. Sie haben auf die umgebenden Schiefer eine deutliche, aber sehr milde Kontaktwirkung ausgeübt. Vom Porphyr strahlen Erzgänge aus, die sich zum Teil als unmittelbare Fortsetzungen von Porphyrapophysen darstellen. Dicht am Porphyr enthalten sie grobkristallinen Quarz, Albit, Chlorit, zum Teil auch Turmalin, Epidot und Sillimanit. Das angrenzende Gestein ist gebleicht und verquarzt. Diese ältesten Mineralbildungen sind stets frei von Gold. Später wurden die Spalten neu aufgerissen und es setzte sich in ihnen und im Nebengestein reichlich ein schwach goldhaltiger Pyrit, teilweise auch Magnetkies ab. Die letzte Phase der Mineralbildung ist goldreicher Pyrit mit Bleiglanz und Zinkblende. Derartige, von den Amerikanern als zonal distribution bezeichnete Anordnungen von Mineralgesellschaften lassen sich hundertfach an den verschiedensten Orten der Erde nachweisen.

Die bezeichnendsten Erzgangbildungen perimagnetischer Natur ohne wesentlich pneumatolytische Bildungen, also Gänge, bei denen die Kristallisation ohne starke Beteiligung von Mineralisatoren und unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers (374°) erfolgte, sind folgende:

Die sog. Kobaltwismutformation, die besonders im oberen Erzgebirge verbreitet ist, steht wohl der vorigen Gruppe am nächsten, sahen wir doch, daß gerade das Wismut ein Element ist, welches zuerst in den pneumatolytischen Bildungen als Sulfid aufzutreten vermag, und auch das Uran ist ein Element, welches z. B. als Uranglimmer selbst in pegmatitische Paragenesen öfter eintritt. Die obererzgebirgischen Gänge der Gegend von Schneeberg, Johanneergeorgenstadt und Joachimstal sind denn auch räumlich aufs engste mit den großen Granitbatolithen karbonischen Alters, die die Gneise und Phyllite des Erzgebirges durchsetzen, verknüpft.

¹⁾ H. S. Robinson: *Geology of the Pearl-Lake Area Porcupine Distr. Ontario Econ. Geol.* 1923. S. 753.

Die weitaus überwiegende Gangart ist Quarz, an Karbonaten tritt Braunspat auf, Schwerspat und Feldspat sind sehr selten, ersterer allerdings ist oft durch sekundären Quarz verdrängt, scheint also bei der primären Kristallisation häufiger gewesen zu sein. Das Haupterz ist Speiskobalt, daneben Wismutkobaltkies, Weißnickelkies, Rotnickelkies und gediegenes Wismut. Es ist sehr auffällig, daß das Element Bi, welches in den sulfidarmen pneumatolytischen Gängen oft das einzige Sulfid, den Wismutglanz bildet, hier wo Sulfide viel reichlicher sind, nicht mehr als Sulfid auftritt. Die Verwandtschaft des Wismuts zum Schwefel ist also größer als diejenige der meisten, für pneumatolytischen Bildungen charakteristischen Elemente Sn, W, aber geringer als diejenige der für hydrothermale Bildungen bezeichnenden Pb, Zn. Zu den Co-Bi-erzen treten reiche Silbererze und zwar meist gediegenes Silber und Silberglanz (Ag_2S), seltener Sulfarseniate und Sulfantimoniate (Rotgiltigerz). Hierin nähern sich die Schneeberger Gänge der sog. edlen Quarzformation des Freiburger Reviere, die durch Quarz mit feinverteiletem Schwefelkies und Arsenkies und Silbererze bei geringem Bleigehalt bezeichnet ist. Auch gediegenes Arsen kommt in Schneeberg vor und hierdurch sind die Schneeberger Gänge mit den zweifellos viel apomagmatischeren von Kongsberg und Andreasberg verknüpft.

Sehr bezeichnend für perimagmatische Erzgangbildungen sind die quarzigen Kupfererzgänge. Wir sehen sie in turmalinführender Ausbildung in Cornwall ganz unmittelbar mit Zinnerzgängen verknüpft, und finden hier auch Uranpecherz, wodurch sie auch zu den eben besprochenen Quarzkobaltgängen vom Typus Schneeberg in Beziehung treten. Die quarzigen Kupfererzgänge sind sehr verbreitet. Durch Aufnahme von Karbonspäten gehen sie in apomagmatische Bildungen über, obgleich solche karbonspätige Kupfererzgänge, die bezeichnenderweise auch Kobalterze enthalten, bei Dobschau, Rostoken und anderen Orten des „oberungarischen“ (jetzt slowakischen) Erzgebirges vereinzelt Turmalinkristalle enthalten. Sehr nahe Beziehungen zum Eruptivgestein haben die albitführenden Quarzkupfererzgänge von Kupferberg in Schlesien. Bei Bocchegiano treten Eisenglanz und Wismutglanz mit dem quarzigen Kupfererz zusammen auf. Es ist also an diesem Ort eine Hinneigung zum pneumatohydatogenen Typus vorhanden. Das bestätigte sich in sehr unangenehmer Weise dadurch, daß beim Vordringen in die Tiefe heiße Quellen mit beträchtlichem Borsäuregehalt in die Grubenbaue einbrachen.

Eine vom chemischen Standpunkt sehr interessante Beobachtung machte Gilbert¹⁾ an perimagmatischen Kupfererzgängen, besonders der Vereinigten Staaten. Es zeigt sich nämlich bei vergleichenden Studien, daß sich sowohl in Gängen als in kontaktmetasomatischen Erzvorkommen Magnetkies und Buntkupferkies gegenseitig meiden oder wo sie doch zusammen vorkommen.

¹⁾ G. Gilbert: The antipathy of bornite and pyrrhotite. Econ. Geol. 1923. S. 364.

ganz verschiedene Mineralassoziationen angehören. Gilbert sucht diese auffällige Tatsache auf folgende Art zu erklären: In allen kupferführenden metasomatischen oder gangförmigen Kieslagerstätten beobachten wir gegen Ende des Mineralisationsprozesses eine Zunahme an Kupfer. Die späteren unter den primären Kupfererzen sind stets kupferreicher als die älteren. Auf Pyrit folgt stets Kupferkies, dann Buntkupferkies, auf Magnetkies stets nur Kupferkies. Magnetkies ist nun für kupferreiche Lösungen viel leichter angreifbar als Pyrit, in der Mitte zwischen beiden steht Kupferkies. In Pyritlagern wird der Kupferkies durch kupferreichere Lösungen in Buntkupferkies verwandelt, ist aber Magnetkies zugegen, so bewirken dieselben Lösungen eine Umwandlung nicht des Kupferkieses in Buntkupferkies, sondern des Magnetkieses in weiteren Kupferkies.

Eine Mittelstellung zwischen mehr perimagmatischen und mehr apomagmatischen Gängen nimmt die überaus weit verbreitete Gruppe der quarzigen Bleizinkerzgänge ein. Im allgemeinen sind die an Zinkblende reicheren näher am Stammagma, also meist in tieferen Regionen abgesetzt. Neben reichlicher Zinkblende deutet auch reichliches Beibrechen von Schwefelkies und vor allem von Arsenkies auf perimagmatischere Natur. Es gibt sogar turmalinführende Bleizinkerzgänge und bei Neudorf am Harz tritt das sonst sehr seltene Zusammenvorkommen von Bleizinkerzen mit Wolframit auf. Die quarzigen Bleizinkerzgänge haben in früherer Zeit einen sehr beträchtlichen Anteil der Weltsilberproduktion geliefert, das Silber ist jedoch stets nur im Bleiglanz fein verteilt, unter normalen Verhältnissen, also besonders mit Ausnahme der Fälle, in denen primäre oder sekundäre (aszendente oder deszendente) Zementation herrscht, niemals in Form selbständiger Silbermineralien zugegen.

Bisweilen sind die quarzigen Bleizinkerzgänge so reich an Arsenkies, daß dieser fast allein herrscht (Rothenzechau in Schlesien und Cinque Valli) oder etwa mit Kupferkies zusammen fast die ganze Gangfüllung bildet (Altenberg in Schlesien). Beide Typen zeichnen sich gern durch starkes Zurücktreten der Gangart aus, so daß auf weite Strecken hin das Erz die einzige Gangfüllung bildet. Bei bleiglanzreichen Gängen ist diese Armut an Gangart seltener. Sie wird z. B. von Linares in Spanien beschrieben.

Quarzige Gänge, die nur eines der kiesigen Mineralien, Schwefelkies, Arsenkies mit Quarz verwachsen zeigen, interessieren den Bergmann nicht und sind daher nur wenig beschrieben. Eine Ausnahme besteht nur dann, wenn der Kies einen erheblichen Goldgehalt hat, dann werden die Gänge natürlich genau untersucht, und von solchen quarzigen, kiesigen Gängen mit Goldgehalt, der oft nur in der Zone oberflächlicher Anreicherung, der Zementationszone bauwürdig ist, haben wir zahlreiche Beschreibungen. Sie stehen oft pneumatolytischen und selbst pegmatitischen Gangfüllungen sehr nahe. Feldspatführung ist häufig und zwar ist es meist reiner Albit, seltener reiner

Orthoklas. In perimagmatisch hydatogenen Gängen ist nur noch reiner Albit und reiner Orthoklas bekannt, letzterer stets mit einigen Prozenten Albit, da natronfreier Orthoklas überhaupt selten ist (vgl. Abb. 41 S. 118).

In Mineralgängen noch niederer Ausscheidungstemperatur, die wesentlich unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers kristallisierten, findet sich meist überhaupt kein Feldspat mehr, sondern es treten an seine Stelle wasserhaltige Alkali-Kalk-Aluminiumsilikate, die Zeolithe. Gelegentliche Turmalinführung ist natürlich auch in Quarzgoldgängen öfters beobachtet, bezeichnenderweise besonders oft in arsenkiesigen und kupferkiesigen. Auch Apatit und Scheelit wird erwähnt. Das Gold ist in diesen perimagmatisch-plutonischen Goldquarzgängen meist sehr rein, während es in den später zu besprechenden vulkanischen Goldgängen stets sehr stark mit Silber, bisweilen auch mit Quecksilber verbunden ist. Manchmal kommt in plutonischen Goldquarzgängen Platin mit vor. Dieses Platin der Erzgänge ist im Gegensatz zum eisenreichen Platin magmatischer Auscheidungen stets eisenarm, aber reich an Palladium und es gibt, z. B. bei Gongo Socco in Brasilien auch eigentliche Palladiumgoldgänge. Tellurgold, das für vulkanische Goldgänge geradezu typisch ist, ist auf den plutonischen Quarzgoldgängen eine ziemlich seltene Erscheinung, immerhin ist es aber mehrfach beobachtet worden. Ein anderes Element, das auf vulkanischen Goldgängen häufig ist, aber auch gelegentlich in plutonische eingeht, weil es eben auch zwischen plutonischen und vulkanischen Übergänge gibt, ist das Antimon. Doch besteht ein Unterschied insofern, als die vulkanischen Gänge gern komplizierte Sulfantimoniate führen, während die plutonischen einfachen goldhaltigen Antimonglanz enthalten.

Ein bezeichnendes Mineral stark perimagmatischer Sulfidquarzgänge ist der Magnetkies. Er deutet uns hohe Temperatur an, denn wir wissen, daß in der Gleichung $\text{FeS} + \text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}_2$ ¹⁾ bei hoher Temperatur die linke, bei niederer die rechte stabil ist. Wismuthaltige Goldquarzgänge werden nur von einem Fundort, nämlich von Charters Towers in Queensland erwähnt. Hier kommt auch Scheelit, Molybdänglanz und Turmalin vor. Es handelt sich also um eine goldreiche Fazies einer Gangformation, die etwa dem Typus Sadisdorf (vgl. S. 164 entspricht). In den Goldquarzgängen von Kasejovic in Böhmen hat man auch vereinzelt Wolframit gefunden. Uranpecherz führen die Gänge von Gilpin County, Speiskobalt als goldhaltiges Mineral die Gänge von Laatze Drift.²⁾

Ganz eigenartig sind die von Lindgren³⁾ als Biotit-Kupfergoldgänge be-

¹⁾ Magnetkies der Einfachheit halber als FeS geschrieben, obwohl er in Wirklichkeit meist ungefähr Fe_7S_8 ist.

²⁾ E. T. Mellor: Note on the field relations of the Transvaal Cobalt Lodes Trans. Geol. Soc. S. Africa 1907. S. 36.

³⁾ W. Lindgren: Metasomatic processes in fissure veins. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. XXX 1901. S. 644—645.

schriebenen Vorkommen von Roßland. Sie setzen in ziemlich basischen Gesteinen auf, neigen zweifellos zu den Pegmatiten hin und zwar, wie ihr Gehalt an Biotit zeigt, zu den Gabbropegmatiten (vgl. S. 145). Sie führen Turmalin, Amphibol, Granat und als Hauptträger des Goldes Magnetkies. Daneben Kupferkies und etwas Arsenkies. Das Nebengestein ist in eine Art Greisen, jedoch nicht in Muskovit- bzw. Lithionitgreisen, sondern in Biotitgreisen verwandelt (vgl. S. 159).

Bisweilen kommen auch Übergänge der quarzig-kiesigen Golderzgänge zu den Bleizinkerzgängen vor. Z. B. die Goldgänge der hohen Tauern: Heinzenberg, Schellgaden enthalten oft soviel Bleiglanz und Zinkblende, daß man von einer goldhaltigen Fazies der Bleizinkerzgänge sprechen kann.

Besonders interessant sind die Vorkommen von Culera in Catalonien, bei denen (wie übrigens öfters bei Bleizinkerzgängen) eine Art Differentiation des Ganginhaltes stattgefunden hat. Der Spaltenraum ist mit Bleiglanz, Zinkblende und untergeordnetem Schwefelkies und Arsenkies erfüllt. Das Nebengestein ist beiderseits in einer Zone, deren Breite etwa der halben Gangmächtigkeit entspricht, mit goldhaltigem Arsenkies und Schwefelkies, aber nicht mit Bleiglanz und Zinkblende imprägniert.

Bemerkenswert ist, daß ein Teil der südappalachischen Goldquarzgänge auch Titanminerale führt, z. B. Rutil und Ilmenit und bezeichnenderweise auch Magnetkies. Dies sind Anklänge an die pneumotektischen Vorkommen aus der Gruppe der Gabbropegmatite und leiten hinüber zu den schon von Breithaupt als eine besondere Gruppe erkannten Gängen der Titanformation. Sie ist besonders verbreitet in den Alpen, ist aber auch aus Skandinavien (Snarum) und Sibirien bekannt. Leitminerale sind Rutil (oder Anatas) und Titanit (oft in der großkristallinen durchsichtigen Varietät Sphen), auch Ilmenit kommt öfters vor; Begleitminerale sind oft Epidot, Adular und Albit.

Diese letzteren Mineralien walten in einem Gangtypus vor, mit dem uns J. Koenigsberger¹⁾ näher bekannt machte. Es sind die von ihm beschriebenen alpinen Minerallagerstätten, von denen er eine ganz außerordentliche Abhängigkeit der Mineralparagenesen von der chemischen Zusammensetzung des Nebengesteines nachweisen konnte. Es muß also hier ein sehr großer Teil des Lösungsinhaltes der aufsteigenden Thermalwässer dem Nebengestein entnommen sein. Dennoch kann kein Zweifel bestehen, daß die Temperatur zur Zeit der Minerauscheidung ziemlich hoch gewesen sein muß, so daß man zu der Überzeugung kommt, die Exhalationen des Stammagmas seien heiße wässrige, aber sehr verdünnte Lösungen gewesen, die Koenigsberger sehr anschaulich als „leere Thermen“ bezeichnet.

¹⁾ Beck-Berg: Abriß der Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin (Borntraeger) 1922. S. 169.

¹⁾ J. Koenigsberger l. c.: S. 000.

Perimagmatische Metasomatose.

Die Metasomatose perimagmatischer Exhalationen ist bei den extremsten Typen, die offenbar mit sehr hoher Temperatur auf das Nebengestein einwirkten, sehr kräftig. Es gehört hierher ein guter Teil derjenigen Kontakt-Minerallagerstätten, die deutlich durch Zufuhr von Elementen in das Nebengestein gebildet wurden, denen aber die ausgesprochen pneumatolytischen Mineralien fehlen. Die perimagmatischen Metasomatosen sind die eigentliche Heimat der sulfidischen Kontaktlagerstätten. Die Lösungen sind heiß genug, um nicht nur auf Kalksteine verdrängend einzuwirken, sondern auch weniger widerstandsfähige Silikatgesteine durch Erz oder andere Mineralien zu ersetzen. Wo sie auf Kalksteine im Umkreis der Eruptivmagmen treffen, pflegen sie den Kalk nicht nur zu verdrängen, sondern in weitgehendem Maße in Kalksilikate umzuwandeln. Zugleich mit der kräftigen Kieselsäurezufuhr erfolgt oft sehr wesentliche Zufuhr von Eisen, so daß sich Eisenkalksilikate bilden oder von Magnesia durch die magnesiareichen Silikate, z. B. Humit gebildet werden. Letztere Silikate gehen aber meist bald, wahrscheinlich noch während der Wirkung der allmählich sich abkühlenden Lösungen in Magnesia-Hydrosilikat über, so daß statt der Kalksilikatskarne Ophikalzite und hydrothermale Serpentine entstehen. Diese Skarnserpentine sind im Falle der Bildung nutzbarer Erzlagerstätten von Sulfiden durchsetzt. Die wichtigsten unter diesen sind Kupferkies, Arsenkies und Pyrit, Magnetkies und Bornit, sehr oft auch Zinkblende, Bleiglanz pflegt zurückzutreten.

Natürlich sind die perimagmatischen Kontaktlagerstätten von den kontaktpneumatolytischen sehr oft, sogar in der Mehrzahl der Fälle nicht getrennt. Die Sulfide sind vielmehr zwischen die pneumatolytisch gebildeten Mineralien eingelagert und verdrängen diese als jüngere Bildungen.¹⁾

Einen besonderen Fall perimagmatischer Metasomatose bilden die Lösungen, die sich bei der Erkaltung der in liquidmagmatischem Zustand entmischten Sulfide abspalten (vgl. S. 154). Diese Lösungen sind natürlich rein sulfidischer Natur, so daß die von ihnen abgesetzten Mineralmassen jeder silikatischen, karbonatischen oder sonstigen Gangart entbehren. Es entstehen aus ihnen also reine Sulfidlager und zwar sind es entsprechend der vorwiegend eisen-sulfidischen Zusammensetzung des Stammagmas Kieslager, die wegen ihrer hohen Temperatur eine kräftige metasomatische Wirkung auch auf Silikate ausüben und wegen ihrer sehr geringen Viskosität in alle sich aufblätternden Falten und Fältchen und in alle Ruchelzonen des Nebengesteines eindringen können. So entstehen also reine Kieslager in oft auffallend resistenten,

¹⁾ G. Berg: Zur Gliederung des Vorgangs der Kontaktmetamorphose. Z. f. prakt. Geol. 1920 S. 123.

silikatischen Gesteinen, die meist mit Schiefen durch Aufblätterung wechsel-lagern und randlich in Trüernetze sich auflösen. Es sind dies die sogenannten „intrusiven Kieslager“, die wir also nicht als Intrusionen eigentlicher Magmen, sondern als perimagmatische Metasomatosen auffassen möchten. Nur einzelne apophysenartige Ausstülpungen echter, meist nickelhaltiger Magnetkiesmassen an der Grenze von Gabbro- und Schiefergesteinen sind echte Magmenintrusionen.

Sehr häufig kann man bei der Ansiedlung des Pyrites und Kupferkieses in den Schiefen eine deutliche Zweiteilung des Vorgangs feststellen. Zuerst bilden sich entlang den Diffusionswegen der Lösungen im Schiefer ringsum ausgebildete Pyritkristalle, die gelegentlich, z. B. in Sulitelma Eigröße erreichen können. Auch diese Einzelkristalle wachsen unter Metasomatose des Schiefers, denn sie greifen quer durch die Schieferblätter hindurch. Später pflegen die Lösungen kupferreicher und oft wohl auch konzentrierter zu werden. Es bilden sich keine Einzelkristalle mehr, sondern unregelmäßige Nester, die zu großen formlosen Massen oder zu parallel der Schieferung oder parallel der Ruschel sich erstreckenden Lagern zusammenfließen. Die ehemaligen Einzelkristalle liegen dann in der jüngeren Kiesgeneration und sind bezeichnenderweise meist randlich korrodiert und gerundet. Man hat früher z. B. in Sulitelma diese Pyrite (es sind Pentagondodekaeder) für porphyrische Einsprenglinge gehalten und hieraus den Beweis für die liquidmagmatische Entstehung der Erzmassen ableiten wollen. Einerseits findet man aber genau dieselben gerundeten Pentagondodekaeder von Pyrit in Kupferkies aber auch gelegentlich in Lagerstätten, die wie z. B. diejenigen von Rohnau, fast nur aus Pyritimprägnation bestehen, und in denen nur vereinzelt kleinere Nester kompakten Kupferkieses auftreten. Andererseits kennt man in Sulitelma auch ringsum ausgebildete Arsenkieskristalle mitten im Kupferkies, die natürlich unmöglich als „porphyrische Einsprenglinge“ in einem Sulfidmagma“ angesprochen werden können.

Die Magnetkieslager von Bodenmais, in denen der Kies mit typischen Kontaktmineralien zusammen vorkommt, können ebenfalls nicht als Intrusionen eines Kiesmagmas zwischen die Schiefer aufgefaßt werden. Es ist überhaupt noch nicht bewiesen, ob reine Sulfidmagmen außerhalb (oder zumindest wesentlich außerhalb) des basischen Silikatmagmas, aus dem sie sich durch liquidmagmatische Entmischung aussaigerten, bestehen können.

Sehr häufig ist der Fall, daß die perimagmatisch-metasomatischen kompakten Kieslager an ihrer Peripherie in quarzige Bleizinkerzgänge oder Quarzkiesgänge übergehen, wie dies Scotti¹⁾ von Huelva beschrieb. Auch von den pyritischen Offsets in der Nähe der großen Nickelmagnetkies-Ausscheidungen in der Gegend von Sudbury (Kanada) sind solche Erschei-

¹⁾ H. v. Scotti: Beitrag zur Frage der Entstehung der Schwefelkieslagerstätten der iberischen Halbinsel Glückauf 1914. S. 528.

nungen beobachtet worden, und bestimmten Wandke und Hoffmann¹⁾ zu ihrer Ansicht, daß auch die Nickelmagnetkiese im Norit erst später durch Lösungen in diesem Gestein abgesetzt seien.

Eine gewisse Verwandtschaft mit den an die pyritischen Offsets von Sudbury sich anschließenden quarzigen Gangbildungen haben die neuerdings entdeckten platinhaltigen Quarzgänge von Potgietersrust:

Bekanntlich bestehen die südafrikanischen Platinlagerstätten aus zwei verschiedenen Typen, der liegenden Lagerstättengruppe von ged. Platin mit Chromit in eisenreichem Olivin (Hortonolith-)Gesteinen und der hangenden Gruppe, in denen das Platin an Gabbrogesteine und in diesen an nickel- und kupferhaltige Magnetkiese geknüpft ist. Diese letztere Gruppe stellt sich also als eine platinreiche Fazies der bekanntlich bei Sudbury ebenfalls platinführenden Nickelmagnetkiesmagmen dar. Quarzplatingänge treten nun in den Sandsteinen und Felsiten der Karrooformation gerade dort auf, wo diese Formation das Muttergestein der Platinvorkommen diskordant überlagert. Es wäre also durchaus möglich, daß die Platingänge hydrothermale „Offsets“ aus dem platinreichen Nickelmagnetkiesmagma darstellen.

Bezeichnend ist es, daß das Platin dieser Gänge ebenso eisenfrei ist wie das Platin der oberen nickelmagnetkiesigen Lagerstätte, daß in ihm aber der sonst geringe Palladiumgehalt überraschend stark angereichert ist. Die Offsetthermen haben offenbar relativ mehr Palladium als Platin in Lösung genommen. Auch Kontaktlagerstätten mit Platin-Palladiumgehalt sind hier bekannt. Ob diese von Hussak²⁾ beschriebenen Palladium-Goldlagerstätten von Gongo-Socco in Brasilien genetisch mit den Palladium-Platinlagerstätten von Potgietersrust verwandt sind, ist noch nicht geklärt, da man ihre geologische Umwelt noch wenig kennt. Die Jacutinga, in der das Gold vorkommt, ist wohl unzweifelhaft ein Kontaktgestein.

c) Apomagmatische hydrothermale Exhalationen.

In dem Maße, wie sich die Exhalationen in seitlicher oder senkrecht aufsteigender Richtung von ihrem Magmaherd entfernen, kühlen sie sich ab und nähern sich immer mehr dem Charakter stark verdünnter wässriger Lösungen und zwar einerseits deswegen, weil sie den größten Teil ihres Lösungsinhaltes schon in den perimagmatischen Bezirken abgesetzt haben, andererseits auch deswegen, weil sie sich mehr und mehr mit der in den Gesteinen zirkulierenden Bergfeuchtigkeit, dem Grundwasser der profunden Region mischen. Es war schon darauf hingewiesen worden, daß dieses Grundwasser mit dem Gestein, in dem es zirkuliert, in chemischem Gleichgewicht

¹⁾ Wandke und Hoffmann l. c. S. 000.

²⁾ E. Hussak: Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien. Sitz Ber. Akad. d. Wiss. Wien Bd. 113 Nr. 1 (1904).

steht, also allerlei Stoffe gelöst enthält, die von der Natur des Nebengesteins und nicht von der Natur des Ursprungsmagmas abhängen. Ebenso wie wir geologisch von solchen weit abgewanderten Thermalwässern oft nicht sagen können, wo ihr Ausgangs-Magmaherd liegt, können wir auch aus dem chemischen Bestand nicht mehr auf ihn schließen. Man kann z. B. nicht mehr feststellen, ob eine Erzgangbildung aus dem nur noch Sulfide, gelöste Kieselsäure und vielleicht Karbonate führenden verdünnten Endlaugen eines pegmatitischen Restmagmas entstammt, oder ob sie vielleicht aus der Verdünnung des Abwanderungsproduktes eines in liquido entmischten Sulfidmagmas ist (vgl. S. 154), dem Kieselsäure und Karbonate aus dem Nebengestein zugewandert sind. Wenn sich dann das Thermalwasser kurz vor seinem Austritt an der Erdoberfläche noch mit dem vadosen Grundwasser mischt, mit jenem Wasser, das in ziemlich großen Hohlräumen des Gehängeschuttes oder des halbverwitterten Gesteins vom Versickerungsgebiet auf kürzestem Weg dem nächsten Quellaustritt zueilt, dann ist die Bestimmung seines Ursprung außerhalb des Bereiches der Möglichkeit.

Selbstverständlich finden wir in den Mineralparagenesen apomagmatischer Exhalationen auch andere Elemente vertreten als in den perimagmatischen, denn manche Elemente sind schon beim Beginn wesentlicher Temperaturabnahme restlos aus der Lösung ausgefällt worden, wohingegen andere, die bei hoher Temperatur noch in Lösung gehalten wurden, sich jetzt auszuscheiden beginnen. Elemente, die sowohl in perimagmatischen als in apomagmatischen Erzgängen vorkommen, sind Blei und Zink. Der Silbergehalt der apomagmatischen Bleizinkerze ist in der Regel etwas geringer als derjenige der perimagmatischen. Finden wir doch eigentliche Silberminerale nur in den hochquarzigen Dürrerzen, während die karbonatischen und barytischen Bleizinkerzgänge in der Regel ziemlich silberarm sind. Allerdings gibt es hier zahlreiche Ausnahmen, von denen sich aber viele vielleicht darauf zurückführen lassen, daß man oft nur die Zementationszone kannte. Diese ist natürlich auch bei apomagmatischen Gängen silbereicher als die Primärzone mehr perimagmatischer.

Eine Ausnahme davon bilden allerdings die sehr eigenartigen Silberkalkspatgänge vom Typus St. Andreasberg und Kongsberg. In beiden finden wir aber gelegentlich Kobalterze, und in Andreasberg Axinite, was für mehr perimagmatische Bildung spricht. Auffallend ist in beiden ein offensichtlicher Schwefelmangel, der sich durch das Vorkommen von ged. Silber und schwefelfreien Silberarseniden und Antimoniden, sowie von Magnetkies und Silberkies dokumentiert. Diese Vorkommen scheinen also trotz ihrer karbonatischen Gangart eher als aberrante Typen mehr perimagmatischer Paragenesen aufzufassen zu sein, doch ist ihre Genesis noch recht wenig geklärt. Es treten in Andreasberg z. B. auch Nickelarsenide auf und wir wissen, daß Nickelarsenid auf Silberlösungen ausfällend wirkt. Wenn also

das Nickelmineral einmal abgesetzt ist, so wird es automatisch auf eine Silberanreicherung im Gange hinwirken. Bei Kongsberg kommt eine aszendente Zementation, d. h. eine erzausfällende Wirkung des Kiesgehalt im Nebengestein hinzu, außerdem konnte Vogt¹⁾ wahrscheinlich machen, daß eine Umbildung von Silberglanz in ged. Silber, also eine nachträgliche Entschwefelung stattgefunden hat. Vielleicht ist sie und der gesamte Schwefelmangel auf „leere Thermen“ (vgl. S. 178) zurückzuführen, die nach Bildung sulfidischer Erze auf den gleichen Gangspalten aufstiegen.

Kupfer ist in den apomagmatischen Paragenesen meist als Kupferkies, bisweilen auch als Fahlerz zugegen. FeS_2 ist sehr verbreitet, aber bisweilen als Markasit auskristallisiert. Zwei Elemente, die besonders bezeichnend für die apomagmatische Erzparagenesen sind, sind Antimon und Quecksilber, die wir allerdings in ausgesprochen vulkanischen Mineralabsätzen auch in engerem Zusammenhang mit den Eruptivgesteinen finden. Von den Gangarten sind bezeichnend vor allem Baryt und weiter, wenn mit der Entfernung vom Magmaherd auch der hydrostatische Druck nachläßt, das Abwandern also vorwiegend nach oben gegen die Erdoberfläche hin erfolgt, auch Hydrosilikate, besonders Zeolithe und Kieselsäurehydrat (Opal oder dessen Auskristallisationsprodukt Chalzedon). Karbonate sind nicht immer Beweis für apomagmatische Bildung, sehen wir doch Siderit sogar mit dem Kryolith vereinigt in pegmatitischen, mit Zinnerz in pneumatolytischen und mit vereinzelt Turmalinsäulchen (Oberungarisches Erzgebirge) in perimagmatischen Gängen. Merkwürdigerweise ist aber Flußpat in vielen, ziemlich stark apomagmatischen Mineralparagenesen zu finden. Das äußert sich schon in dem häufigen Zusammenvorkommen von Fluorit und Baryt (fluobarytische Gangformationen). Auch Moos²⁾ hält die barytisch-fluoritischen Gänge von Wittichen, Neu-Bulach und Freudenstadt für noch apomagmatischer als die an sich schon ziemlich apomagmatischen Vorkommen von Schauinsland und für das Extrem hält er dann die Eisenerzvorkommen von Neuenbürg (ursprünglich Spateisenstein) mit Baryt. Die Ursache dieses Phänomens liegt wahrscheinlich in der Leichtlöslichkeit des Fluorkalziums im Wasser. In den pneumatolytischen Gängen ist ein Überschuß von Fluor vorhanden und das stark gespannte, überhitzte Wasser hat vielleicht keine große Aufnahmekraft für Fluorkalzium. Kalk ist in dem meist noch granitischen Nebengestein wenig vorhanden, das wenige Fluorkalzium, das sich bildet, kristallisiert aus. Ist dann aber der Fluorüberschuß etwa durch Topasierung gebunden, und die Lösung durch Kondensation und Mineralausscheidung rein wässrig und ziemlich verdünnt, dann vermag sie im

¹⁾ J. H. L. Vogt: Über die Bildung des ged. Silbers . . . der Kongsberger Gänge. Ztschr. f. prakt. Geol. 1594. S. 113.

²⁾ A. Moos: Schwermetallspuren in Gesteinen der Schwäbischen Alb. Ztschr. prakt. Geol. 1926, S. 103.

Verhältnis zu dem anderen Lösungsinhalt viel Fluorkalzium in Lösung zu halten und erst bei weit herabgesetztem Druck und Temperatur scheidet sich dieses Fluorkalzium aus. Dieser apomagmatische Flußspat sieht in der Regel anders aus als der stark perimagmatische. Letzterer ist meist tief dunkelviolett, fast undurchsichtig und meist feinkristallin, ersterer zeigt die verschiedensten bunten Farben mit Vorliebe zartviolett, weingelb oder auch farblos, und bildet oft sehr große Kristalle.

Verlassen wir das Gebiet der sulfidischen Erzparagenesen, so finden wir noch eine große Zahl von anderen apomagmatischen Mineralabsätzen. Besonders wichtig sind da die ankeritischen Karbonatgänge. Sie leiten mit abnehmendem Eisengehalt von abbauwürdigen, oft sehr manganreichen Eisenspatgängen bis zu reinen Kalkspatgängen oder Dolomitspatgängen hinüber.

Die Eisenspat- und Ankeritgänge neigen vermöge der starken Reaktionsfähigkeit des Karbonates ganz besonders zur inneren Gangmetasomatose im Sinne von Krusch,¹⁾ d. h. zur Verdrängung des früher gebildeten Karbonates durch jüngere Ausscheidungen aus Lösungen, die auf der gleichen Spalte zirkulierten. Diese nachfolgenden Erzabsätze sind in vielen Fällen perimagmatischer als die ursprünglichen Karbonatabsätze, was sich dadurch erklärt, daß sie einer Metallogenese angehören, die einem jüngeren Eruptivgesteinsherd angehört als der, dessen letzte und äußerste Exhalationen den Spat absetzten (Wiederbelebung der Mineralbildung, Rejuvenation). Ein besonderer Fall dieser Art ist die Rotspatbildung des Siegerlandes, eine Imprägnation im Spat oder Verdrängung von Spat durch Eisenglanz. Über die Entstehung der Siegerländer Eisenglanzmittel in den Spateisensteingängen, die wahrscheinlich von salinischen Thermen ziemlich hoher Temperatur ausging, hat uns Quiring²⁾ unterrichtet.

Rein kieselige apomagmatische Paragenesen sind gewisse Quarzgänge, die selten große Kristalle, meist kleine Kristalldrüsen führen, sowie viele Hornsteingänge.

Apomagmatische Metasomatosen.

Metasomatische Wirkungen vermögen apomagmatische Thermallösungen natürlich nur in beschränktem Maße auszuüben, denn erstens haben sie infolge ihrer geringen Temperatur keine große chemische Aktionskraft mehr, zweitens sind sie durch das Zuströmen profunden oder vadosen Grundwassers dem chemischen Gleichgewicht mit dem Nebengestein schon beträchtlich angenähert und drittens haben sich die in ihnen ehemals enthaltenen, besonders wirksamen Mineralisatoren schon zum großen Teil erschöpft.

¹⁾ P. Krusch: Die mikroskopische Untersuchung der Gangaufüllungen des Siegerlandes. Archiv f. Lagerstättenforschung Heft 8. S. 447.

²⁾ W. Quiring: Das Gesetz des Einschiebens und der Vererbung der Spateisenstein- und Eisenglangzgänge des Siegerlandes. Arch. f. Lagerstättenforschung H. 33 (1924).

Auf silikatische Nebengesteine vermögen apomagmatische Lösungen nur noch wenig einzuwirken. Ein wenig Serizitbildung, ein wenig Hydrolyse mit Kaolinbildung ist meist alles, was von den Gangspalten aus einige Zentimeter weit in die angrenzenden Silikatgesteine hinein wirkt. Beträchtliche Umsetzungen können indessen die apomagmatischen Thermallösungen bewirken, wenn sie mit Kalksteinen in Berührung treten. Statt der hohen chemischen Aktivität perimagmatischer Lösungen spielt hier die lösende Kraft der verdünnten Solutionen und die Massenwirkung der meist durch Kondensation und Mischung an Menge beträchtlich angeschwollenen Wasser ihre Rolle. Die Bildung von Kalksilikaten, die für perimagmatische und pneumatolytische Lösungen so bezeichnend sind, sind hier ausgeschlossen. Ist Kieselsäuregehalt in den Lösungen vorhanden, so bewirkt er nur eine Verkieselung.

Weitaus am genauesten untersucht, weil sie wirtschaftlich von eminenter Bedeutung sind, wurden die metasomatischen Verdrängungen von Kalkstein durch sulfidische Bleizinkerze. In sehr vielen Fällen kann man hier räumliche Abhängigkeit der Verdrängung von Spalten, die den Kalk durchziehen und den Lösungen als Zuführung dienten, feststellen. Bezeichnender ist es, daß die Verdrängung häufig an der Hangendgrenze des Kalksteines, unter weniger durchlässigen Schichten auftreten, weil diese Schichten eine stauende Wirkung auf die Lösungen ausübten und sie an diesen Stellen zu längerem Verweilen im Kalkstein gezwungen haben. Wunderschön zeigen sich diese Verhältnisse z. B. bei den Bleizinkerzlagern von Raibl. Mehrfach tritt aber auch der Fall ein, daß sich die metasomatische Verdrängung über einer undurchlässigen Schicht hinzieht. Dieser Fall, der z. B. bei den weitausgedehnten Bleizinkerzlagern von Oberschlesien vorliegt, wird dadurch erklärt, daß die Thermallösungen in einen vadosen Grundwasserstrom einmündeten, der über einer undurchlässigen Schicht im Kalk entlang zog. Die Verdrängung erfolgte also nicht durch die Thermalwasser selbst, sondern durch einen infolge „Immission“ sulfidischer Lösungen, sulfidführend gewordenen Grundwasserstrom. Die geringe Temperatur, der geringe Druck und die starke Verdünnung der metasomatisch wirkenden Lösungen dokumentiert sich in Oberschlesien und in vielen anderen analogen Vorkommen durch die weitgehende Ausscheidung von Markasit statt Pyrit und Wurtzit statt Zinkblende. Bei der sehr geringen Säurekonzentration und Temperatur, die höchst wahrscheinlich in den stark verdünnten Lösungen herrschte, konnte sich nur Wurtzit bilden, da nach den Untersuchungen von Allen und Crenshaw Zinkblende erst über 250° entsteht (Abb. 57).

Auch Metasomatosen von Kupfererzen in Kalkstein kommen vor z. B. Otavi, die aber meist durch ihren Mineralbestand sich als wesentlich perimagmatischer darstellen als die Bleizinkerzmetasomatosen. Rein pyritische Metasomatose des Kalksteins ist selten beobachtet.

Eine andere wirtschaftlich wichtige Art apomagmatischer Metasomatose ist die Verdrängung von Kalkstein durch Spateisenstein. Während die sulfidische Metasomatose ein Vorgang ist, der mit scharfer, wenn auch oft

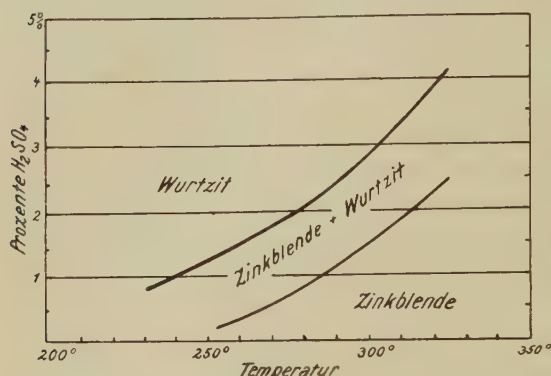


Abb. 57. Bildung von Zinkblende und Wurtzit in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Säurekonzentration. (Nach Niggli: Lehrbuch der Mineralogie S. 327.)

bis zum Liegenden metasomatisch umgewandelt wird. Es besteht nur hier und da ein allmählicher Übergang von unregelmäßig wolkigen Partien hochprozentigen Sideritgesteins in wertlose, noch stark ankeritisch gebliebene Partien („Verrohwandung“).

Meist ist mit der Zufuhr von Eisenkarbonat auch eine Zufuhr von Magnesiumkarbonat verbunden, eine Dolomitisierung, die übrigens auch bei den meisten sulfidischen Bleizinkerzmetasomatosen als Begleiterscheinung auftritt. Sie führt, wenn sie besonders intensiv wird, zur Bildung von metasomatischen Magnesitlagerstätten. K. A. Redlich¹⁾ hat die engen genetischen Beziehungen aufgezeigt, die in den nördlichen Kalkalpen zwischen den metasomatischen Eisenspatlagerstätten (Typus Eisenerz in Steiermark), den Lagerstätten von kristallinem Magnesit (Typus Veitsh) und den karbonatischen Kupfererzgängen (Typus Mitterberg) bestehen. Natürlich können auch die nicht schwermetallischen Komponenten der apomagmatischen Lösungen auf den Kalkstein einwirken. Verdrängungen von Kalkspat durch Schwerspat oder großkristallinen, hellen Flußspat sind vielfach beobachtet worden.

6. Unterirdische Exhalationen vulkanischen Magmas.

Wenn ein Magma durch schnellen Aufstieg bis an die Erdoberfläche oder bis nahe an die Erdoberfläche gelangt, ehe es erkaltet, so wird die Differentiation der leichtflüchtigen Bestandteile unter wesentlich anderen physikalischen

¹⁾ K. A. Redlich: Jb. K. K. Geol. Reichsanst. 1903 S. 285.

außerordentlich komplizierter Grenze gegen den Kalkstein vorschreitet, geht die eisenkarbonatische Metasomatose sozusagen diffus oder graduell vor sich, der Kalkstein verwandelt sich in Ankerit und dieser mit immer stärkerer isomorpher Vertretung des Ca durch Fe ganz allmählich in Eisenspat. Die Folge dieser diffusen Metasomatose ist es, daß zumeist das ganze kalkige Schichtenglied vom Hangenden

Verhältnissen erfolgen, wie bei der Erstarrung in großen Erdtiefen. Der Druck ist nur gering, das Temperaturgefälle außerordentlich jäh, die Entgasung erfolgt mehr oder weniger explosionsartig.

Der Weg, den die leichtflüchtigen Bestandteile vom Punkte ihrer Abscheidung aus dem Magma bis zu ihrem Austritt in die Atmosphäre zurückzulegen haben, ist kurz, teilweise fast gleich Null. Alles dies bedingt, daß eine Trennung zwischen pneumotektischer, pneumatolytischer, perimagmatischer apomagmatischer Fazies hier sowohl in räumlicher als in zeitlicher Beziehung nicht besteht oder nur schwach angedeutet ist. Die Überlagerung der einzelnen Fazies im gleichen Reaktionsraum, die schon bei plutonischen Emanationen sehr häufig ist, wird hier zur Regel.

Natürlich ist aber die Grenze zwischen plutonischen und vulkanischen Emanationen durchaus nicht scharf. Ebenso wie es Übergänge von Tiefengesteinen zu Ganggesteinen und weiterhin zu Ergußgesteinen gibt, werden wir auch Mineralparagenesen finden, die man je nach persönlichem Ermessen den plutonischen oder den vulkanischen zurechnen kann.

Von denjenigen Mineralparagenesen, die sich unter vulkanischen Druck-Temperaturverhältnissen, aber in einiger Tiefe unter der Erdoberfläche bilden, kennen wir natürlich nur diejenigen, die uns einen Anreiz geben, durch Bergbau zu ihnen vorzudringen, d. h. diejenigen nutzbarer Mineralien. Wir sind hier sogar noch viel mehr als bei andern auf bergbauliche Untersuchung angewiesen, denn wenn vulkanische Bildungen einmal in den Bereich der Erosion gelangen, fallen sie ihr meist sehr schnell zum Opfer, so daß uns natürliche Aufschlüsse ehemaliger vulkanischer oberflächennaher Tiefenzonen nur selten beschieden sind.

Auch bei Paragenesen plutonischer Emanation finden wir Überlagerungen älterer Mineralparagenesen durch jüngere; es handelt sich aber immer um eine einfache Addition der Vorgänge, während bei dem jähen Drucktemperatursturz vulkanischer Verhältnisse die sonst später eintretenden Differentiationsvorgänge, die vorhergehenden chemischen Prozesse in ihrem Ablauf beeinflussen, so daß sozusagen keine Addition, sondern eine Interferenz der Vorgänge eintritt.

Wir sehen dies z. B. recht deutlich an den vulkanischen Zinnerzlagern. Hier tritt die pneumatolytische Zinnerzausscheidung mit der perimagmatischen Sulfidausscheidung in Interferenz. Wir erhalten mikroskopische Gemenge von Pyrit und Zinnstein, und sehr oft auch die Bildung sulfozinn-saurer Salze (Zinnkies). In diesen Fällen tritt dann das Germanium als sulfogermansaures Salz in selbständig individualisierten Mineralien als Argyrodit oder Germanit hervor. Unter plutonischen Verhältnissen verliert sich der größte Teil des Germaniums als isomorphe Beimengung im Zinnstein (in dem er neuerdings in oxydischen Zinnerzen röntgenographisch nachgewiesen ist), oder auch in den späteren Sulfiden, besonders in der

Zinkblende. Nur in den perimagmatischen Paragenesen der Urankobaltformation und den ihnen nahe verwandten azendenten Zementation (edlen Gangkreuzen) treten sulfogermansaure Salze auch in plutonischen Gängen individualisiert auf und wurden hier sogar zuerst beobachtet.

Mit dem Vorkommen des Elementes Zinn in Sulfosalzen hängt es vielleicht auch zusammen, daß wir besonders in vulkanischen Minerallagerstätten den Sauerstoff, der sonst an Zinn gebunden ist, gelegentlich an Schwefel gebunden finden und daher Schwefelsäure schon in der Tiefe als azzendentes Produkt beobachten, was uns durch kräftige Alunitisierung des tonerdehaltigen Nebengesteins angezeigt wird. Freilich ist auch Baryt ein Sulfat und diesen finden wir auch in plutonischen Mineralgängen. Er ist hier aber bezeichnend für ausgesprochen apomagmatische Bildungen, in denen das Barium sehr wohl erst später aus dem Nebengestein aufgenommen sein kann. (Man denke an die in größerer Tiefe stattgefundene Serizitisierung der meist bariumhaltigen Feldspäte.) Von diesem Barium wird natürlich jede Spur von Schwefelsäure, die sich aus dem juvenilen S und O gehalt etwa gebildet hat, oder die im Nebengestein oder in dessen Bergfeuchtigkeit vorhanden war, begierig aufgenommen und kommt alsbald in Form von Schwerspat zur Auskristallisation.

Eine andere Interferenz in vulkanischen Paragenesen ist die Bildung von sulfarsensaurem Kupfer, Enargit, einem Leitmineral vulkanischer Kupfergänge, während unter plutonischen Verhältnissen Arsenkies und Kupferkies, wenn auch oft nicht räumlich, so doch zeitlich getrennt, auskristallisiert. T. Katô¹⁾ beschrieb vulkanische Lagerstätten, in denen das in plutonischem Gebiet ausgesprochen perimagmatische Mineral Eisenglanz mit den wesentlich apomagmatischeren Erzen Bleiglanz und Zinkblende verknüpft ist. Zinn und Silber, sonst weit getrennt, treten in den vulkanischen Zinnsilbergängen Boliviens gemeinsam auf.

Eine ähnliche Interferenz ist die enge Verknüpfung von Silber und Gold, die sonst im plutonischen Bereich in stark perimagmatischen Quarzgoldgängen und schwach perimagmatischen silberhaltigen Bleizinkerzgangen getrennt auftreten. Ist Tellur zugegen, so wird es hier restlos zu Goldsilbertelluriden verarbeitet, während es in plutonischen Goldquarzgangen wesentlich seltener in dieser Form zu selbständigen Mineralien konzentriert ist. Auch tritt hier mit dem stark perimagmatischen Element Gold zusammen das ausgesprochen apomagmatische Quecksilber als Coloradoit (HgTe) auf.

Sehr bezeichnend ist es ferner, daß bei Gegenwart von Selen dieses Element in plutonischen Gebieten feinverteilt als geringer Selengehalt des Bleiglanzes sich findet, in vulkanischem Bereich aber als Selengoldgehalt von Gold-

¹⁾ T. Katô: Specularite characteristic of veins at shallow depths. Econ. Geol. 1923. S. 695.

quarzen, die hier bezeichnenderweise von chalzedonartig feiner Struktur sind, gefunden wird (Redjang Lebong¹).

Auch Antimon und Blei sind in den vulkanischen Erzgebieten bei weitem nicht so deutlich getrennt wie in den plutonischen. Boulangerit, Bournonit, Antimonfahlerze sind in den jungen (d. h. vulkanischen) Goldsilbergängen häufige Gäste, in plutonischen Gängen, (abgesehen von der Zementationszone) recht selten.

Eine typisch vulkanische Paragenese ist ferner auf hohe Temperatur deutender Feldspat (Adular), zusammen mit auf geringen Druck deutenden Hydrosilikaten (Zeolithen), die wir in den siebenbürgischen Gold-erzgängen öfters finden. F. Schumacher²) hat auch einen vulkanischen Typus der Bleisilbergänge aufgestellt, in dem er die Bleierzgänge von Mazarron (siehe später) mit den mexikanischen Silbergängen und den südamerikanischen Silberkupfergängen vereinigt.

Metasomatosen durch vulkanische Emanation sind selten. Die Mineralisation ist so heftig, daß eine gleichmäßige Verdrängung des Nebengesteines Molekül für Molekül nicht auftreten kann. Der geringe Druck auflastender Schichten befähigt auch das Gestein nicht, dem Explosionsdruck des aufquellenden Magmas kräftigen geschlossenen Widerstand zu leisten, so daß das Nebengestein in tausend und abertausend kleinen Spältchen und Trümchen auseinanderplatzt.

Daher ist häufiger als Metasomatose eine allgemeine Durchtrümerung des Gesteines mit Erzäderchen, wie wir sie z. B. an den siebenbürgischen Golderzlagerstätten beobachten³). Auch die halbvulkanischen Bleierzgänge von Mazarron sind nach oben zu in immer feinere und zahlreichere Gangspalten baumartig verzweigt⁴). Gleichen Charakters ist auch ein großer Teil der in Amerika vielfach abgebauten geringhaltigen Kupferimprägnationen (Porphyry-ores), von denen z. B. die Lagerstätte der Braden Copper Mine⁵) unmittelbar an einen großen Vulkanstock gebunden ist. Auch die allgemeine Durchtrümerung des erzführenden Quarzporphyrs, also eines vulkanischen Gesteines, in dem schon bei den pneumatohydatogenen plutonischen Lagerstätten genannten Mt. Bischoff ist eine Folge der oberflächennahen Erz-bildung. Den Fall einer fast vollkommenen Metasomatose durch Golderze

¹) P. Hövig: De Goudertsen van den Lebongstreek (Benkoelen) Jaarb v. h. Mijnwezen 1912.

²) F. Schumacher: Die Lagerstättensammlung der Bergakademie Freiberg. Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen 1912.

³) Bezeichnenderweise sind die den Bleizinkerzgängen näherstehenden Goldgänge von Schemnitz in Oberungarn sehr viel weniger vertrümert als die von Siebenbürgen.

⁴) R. Pilz: Bleiglanzlagerstätten von Mazarron. Zeitschr. für Geol. 1908. S. 385.

⁵) W. Lindgren und E. Bastin: Geology of the Braden Mine Rancagua Chile. Econ. Geol. 1922 H. 2.

zeigt der Erzstock der Csetatie¹⁾ in Siebenbürgen. Eine ähnliche Verdrängung eines jungvulkanischen Gesteins durch Kupfererze ist die Lagerstätte von Bor in Serbien.

Ein besonderer Typus von vulkanischen sulfidischen Metasomatosen ist in Japan verbreitet. Er wurde von T. Katô²⁾ genauer studiert. Im vulkanischen Gestein sind Partien teils von pyritführendem Quarz, teils von massivem Pyrit (Gelberz), teils von außerordentlich feinkristallinem Gemenge von Bleiglanz + Zinkblende + Baryt, dem sog. Kuromonoerz verdrängt. Katô hat gezeigt, daß die Verdrängung von kleinen Spältchen aus in 3 aufeinander folgenden Phasen in der Reihe, wie die Erze hier genannt wurden, vor sich gegangen ist. Auch im Kuromono kann man unverdrängte Reste von Gelberz und im Gelberz unverdrängte Reste von Quarzerz beobachten und oft bestehen die Erzkörper aus 3 Zonen: Innen Kuromono, dann Gelberz, außen Verquarzungszone. Hier ist also eine zeitliche und z. T. auch räumliche Sonderung in drei verschiedene Erzbildungsphasen zu erkennen, weil mit der bei jedem vulkanischen Prozeß abnehmenden Intensität natürlich eine Verengerung des Reaktionsraumes verbunden war. Die Dreiteilung der Vererzung entspricht dem Charakter der Erze, die erst plutonischen Quarzgängen, dann reinen Pyritgängen, dann plutonischen Bleizinkerzgängen in ihrem chemischen Bestand nahestehen, worauf Berg³⁾ besonders hinwies.

Die außerordentlich starke Durchtrümerung des Gesteines vulkanischer Paragenesen mit kleinen Spältchen erklärt es, daß die Einwirkungen der heißen Ganglösungen auf das Nebengestein sehr intensiv werden. Sind die Lösungen kieselsäurereich, so entsteht eine allgemeine Verkieselung, bestehen sie aus heißen Wasserdämpfen, so tritt Hydrosilikatbildung ein. Statt Serizit finden wir aber mehr den Kaolin, der also eine Auslaugung der Alkalien beweist, für die natürlch Säuren zur Absättigung (CO_2 , SO_3 , SiO_2) vorhanden sein müssen. Sind die Lösungen säurearm, so bleiben die Alkalien im Zersetzungsprodukt erhalten, aber auch in diesem Falle bildet sich keine Serizitisierung, sondern Zeolithisierung.

Wenn viel Schwefel zugegen ist und kein Sauerstoffmangel herrscht, so entsteht ein Übermaß von SO_2 und das Nebengestein wird alunitisiert. Eine besonders bezeichnende Thermalmetamorphose vulkanischer Art tritt aber ein, wenn Schwefelüberschuß mit Alkalinität (oder wenigstens Neutralität) der Thermalwässer verbunden ist. Dann tritt die sog. Propylitisierung ein, die darin besteht, daß die Silikate, und zwar zuerst die eisenreichen Silikate

¹⁾ F. Semper: Beiträge zur Kenntnis der Goldlagerstätten des siebenbürgischen Erzgebirges. Abh. Preuß. Geol. L.-Anst Nr. 33.

²⁾ T. Katô: The mineralization in the Ore Deposits of the Susaki Mine in the Province of Idzu.

³⁾ G. Berg: Genetische Beziehungen vulkanischer Erzmetasomatosen. Ztschr. f. prakt. Geol. 1925. S. 147.

des Nebengesteins unter Erhaltung ihrer Kristallform in Pyrit umgewandelt und durch Pyrit-verdrängt werden.

Wie wir sehen, setzt auch die Zeolithisierung eine Alkalinität der Lösungen voraus, daher ist diese mit der Propylitisierung eng verwandt und oft auch eng verknüpft. Die Zeolithisierung wurde darum von Lazarevic¹⁾ als zeolithische Propylitisierung, die Propylitisierung i. e. S. als pyritische Propylitisierung beschrieben.

Alkalische Lösungen setzen offenbar auch die in vulkanischen Bereichen öfters vorkommenden Zinnobererze ab. Das Quecksilber ist in ihnen meist als Alkali-Quecksilber-Sulfid gelöst. Dadurch erklärt es sich, daß man an Zinnobervorkommen oft im kleinen eine deutliche Verdrängung von Quarz durch Zinnober findet. Das leicht lösliche Alkali-Quecksilbersulfid setzt sich nach Goldschmidt²⁾ mit Quarz zu schwerlöslichem Quecksilbersulfid (Zinnober) und löslichem Alkalisilikat um. Die leichte Sublimierbarkeit des Quecksilbersulfides, der man früher bei der Entstehung der Zinnoberlagerstätten eine wichtige Rolle zuschreiben zu müssen glaubte, ist offenbar für die Genesis in der Natur in den meisten Fällen ohne Bedeutung.

Eine besondere Abart der zeolithischen Zersetzung findet in vielen, besonders in den basischen Eruptivmagmen statt, wenn diese reich an leichtflüchtigen Bestandteilen sind. Es ist die außerordentlich verbreitete Mandelsteinbildung. Man hatte früher angenommen, daß die Füllung der Gasvakuolen effusiver Lavagesteine mit Achat, Kalzit, Epidot, Delessit und Zeolithen ein reiner Verwitterungsvorgang sei, derart, daß die Produkte der Mandelsteinfüllung in die Verwitterungslösungen eingehen und aus diesen nach dem Vorgang einfacher Lateralsekretion wieder ausgefällt werden. Es hat sich aber gezeigt, daß sich die Mineralien in den Mandelräumen z. T. bei erhöhter Temperatur gebildet haben müssen und daß sich die Hohlraumfüllung bis tief unter den Grundwasserspiegel unverändert fortsetzt. Es ist daher anzunehmen, daß die Bildung der Mandelsteinfüllungen bereits unter dem Einfluß der heißen, die eben erstarrte Lava noch durchtränkenden Dämpfe und Lösungen erfolgt ist. Diese Anschauung wurde vor allem durch O. Reis³⁾ gestützt, der unter anderem darauf hinwies, daß der in den Hohlräumen angesammelte überhitzte Wasserdampf bei seiner Abkühlung und Kondensation durch Volumenabnahme eine intensive Saugwirkung ausüben muß und dadurch konzentrierte, durch Hydrolyse

¹⁾ Lazarevicz: Die Propylitisierung, Kaolinisierung und Verkieselung und ihre Beziehung zu den Lagerstätten der jungen Gold-Silbergruppe. Ztschr. f. prakt. Geol. 1913. S. 345.

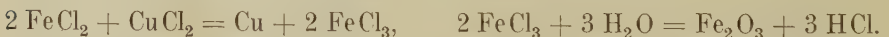
²⁾ V. M. Goldschmidt: Über die metasomatischen Vorgänge in Silikatgesteinen. Die Naturwissenschaften 1922 Heft 7.

³⁾ O. Reis: Über Blasenentstehung in Gesteinen und über Achatbildung. Geogn. Jahresh. 1916/1917. S. 7.

stark an Ionen angereicherte Lösung aus den Poren des Nebengesteins herbeizieht. Die in den Mandelräumen entstehenden Mineralien sind fast ausnahmslos wasserhaltig: Opal, aus dem allerdings meist alsbald Chalzedon hervorgeht, Zeolithe, Prehnit, Delessit, Epidot, Hydrohämatit (infolge der hohen Salzkonzentration der Lösungen kann Limonit sich nicht bilden). Nur der Kalzit ist ein wasserfreies Mineral.

Ein besonderer wirtschaftlich wichtiger und deshalb wieder recht genau untersuchter Fall tritt ein, wenn Mandelfüllungen sich in einem basischen Gestein bilden, dessen Magma kupferhaltig ist, und dessen Exhalationen reich an Chlor sind. Es entstehen dann sehr häufig Kupferausscheidungen in den Hohlräumen. Das Kupfer wird in einzelnen Zonen der Lavadecken durch Zirkulation der heißen Lösungen angereichert und wandert auch wohl in die Nebengesteine aus, wenn diese besonders durchlässig sind. Auf diese Weise sind die berühmten Kupfererzlagerstätten am oberen See entstanden¹⁾. Zwei Drittel des dortigen Kupfers findet sich in den Mandelräumen eines präkambrischen (oberalgonkischen) Olivindiabases, der ein Deckensystem von mehreren tausend Metern Mächtigkeit bildet. Natürlich sind nur einzelne Lagen der mächtigen Schichtfolge von selten mehr als 3 m Mächtigkeit abbauwürdig und auch diese enthalten nur 0,88% Cu. Etwas stärker mit Kupfer imprägniert sind Teile der geringmächtigen Konglomeratlager, die den Eruptivdecken zwischengeschaltet sind und etwa $\frac{1}{2}$ der Schichtfolge ausmachen. Sie enthalten im Durchschnitt in den abbauwürdigen Partien $1\frac{1}{2}\%$ Cu und haben ein Drittel der bisherigen Kupferproduktion geliefert. Außerdem treten vereinzelt quer durch die Schichten hindurchgreifende kupferführende Kalkspatgänge auf. Die begleitenden Mineralien sind in den Mandelsteinen Kalkspat, Chalzedon, Quarz, Delessit, feinschuppiger Hydrohämatit, Epidot, Prehnit, Datolith (ein borhaltiges Kalziumsilikat), Aduar und verschiedene Zeolithe. Das Kupfer enthält sehr geringe Mengen (0,1%) Silber und Spuren von Arsen.

Die Entstehung denkt man sich durch Vermittelung von Chloriden, da man weiß, daß sich namentlich Eisenglanz und feinschuppiger Hydrohämatit, wie er das ganze erzführende Gestein durchstäubt, leicht durch Umsetzung von Eisenchlorid mit überhitztem Wasserdampf bildet. Die Reduktion des Kupfers, das mit Ausnahme der Ausstrichzone nur als gediegenes Kupfer auftritt, ist wohl eine Folge der Umsetzung von ursprünglichem Eisenchlorür in Eisenchlorid, etwa nach der Formel

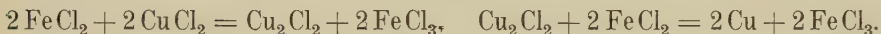


Fernekes²⁾, der die Vorgänge experimentell verfolgte, glaubte feststellen

¹⁾ R. D. Irving: The copper bearing rocks of Lake Superior. Monagr. U. S. Geol. Surv. Nr. V.

²⁾ B. Fernekes: Precipitation of Copper from Chloride Solution by Means of Ferrous Chloride. Econ. Geol. II 1907.

zu können, daß sich die Umsetzung auf dem Wege über Kupferchlorür vollzieht:



Es hat sich herausgestellt, daß die Ausscheidung von gediegenem Kupfer in den Mandelsteinen basischer Eruptivgesteinsergüsse eine weltweit verbreitete Erscheinung ist, die allerdings nur höchst selten wirtschaftlich bedeutende Kupferlagerstätten ergibt. Gelegentlich finden sich auch Vorkommen ähnlicher Entstehung, die aber auch Sulfide des Kupfers führen und dann meist keine Zeolithe, sondern nur Epidot enthalten, bei denen sich also die Kupferkonzentration bei niedriger Temperatur gebildet hat, als die vulkanische Chloridsphase bereits durch die kühlere H_2S -phase (siehe später) abgelöst war. Dieser sog. „Catochin-Typus“ der Gediegen-Kupfer-Lagerstätten wurde besonders durch W. H. Weed¹⁾ beschrieben und ist auch von Nowaja-Semlja durch Voit²⁾ erwähnt worden.

Verschiedene amerikanische Forscher haben darauf hingewiesen, daß überhaupt auch in sedimentogenen Lagerstätten Fe_2O_3 in der Form von fein verteiltem Eisenglanz zusammen mit gediegenem Kupfer vorkommt. Sie glauben, daß hier ein ursächlicher Zusammenhang besteht und Kupfer nur dort als gediegenes Metall sich ausscheiden kann, wo gleichzeitig Eisenoxydulsalze, zumeist Silikate zu Eisenoxydsalzen oxydiert werden. Die Sache liegt aber wohl so, daß beide Erscheinungen gemeinsame Folge einer einheitlichen Ursache, nämlich der starken Konzentration von Chlorionen in der Lösung sind, wodurch einerseits das leicht zu Fe_2O_3 oxydierbare Eisenchlorid, andererseits das leicht zu metallischem Kupfer reduzierbare Kupferchlorür in genügender Menge zugegen ist.

7. Exhalationen aktiver Vulkane.

a) Die Ursache vulkanischer Aktivität.

Als Erscheinung des aktiven Vulkanismus im engeren Sinne des Wortes fassen wir hier den in einzelnen Episoden erfolgenden Ausfluß von schmelzflüssiger Gesteinsmasse (Lava), den Auswurf von lockeren erstarrten oder beim Fluge durch die Luft erstarrenden Gesteinsbrocken und Gesteinsstaub (Asche) und die Ausstoßung von heißen Gasen an bestimmten engbegrenzten Stellen der Erdoberfläche (Vulkanen) zusammen. Die einzelnen Episoden bezeichnet man in der Vulkanologie als Vulkanausbrüche oder Paroxysmen. Die tiefste Ursache der einzelnen Paroxysmen ist eigentlich noch nicht bekannt. Unzweifelhaft ist die plötzliche Entwicklung bedeutender Gasmassen

¹⁾ W. H. Weed: Types of Copper Deposits in the Southern United States Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 30 (1900).

²⁾ F. W. Voit: Über einen neuen Typus einer Lagerstätte von ged. Kupfer auf Nowaja Semlja. Ztschr. f. prakt. Geol. 1913.

die treibende Kraft, zumindest der explosionsartigen Erscheinungen, während der ruhige Lavaausfluß bei Deckenergüssen und bei der Entstehung von Schildvulkanen letzten Endes durch einen Platzaustausch zwischen flüssigem Magma und erstarrten Gesteinsklötzen, d. h. in weitrenn Sinne durch tektonische Kräfte bedingt sein muß (vgl. hierzu H. Cloos¹⁾). Die Gasmengen, die bei den Paroxysmen ausgeworfen werden, sind meist viel zu groß als daß man sie aus der Gasentbindung der leichtflüchtigen Magmenbestandteile der gleichzeitig ausfließenden Lava erklären könnte. Eher erklärlich wäre die Gasmenge, wenn man sie aus der Erstarrung und Entgasung eines peripherischen Magmaherdes im Sinne von A. Stübel²⁾ erklären wollte und die gleichzeitig ausfließenden Laven nur als mitgerissene Magmenteile oder als Teile des Magmaherdes auffassen will, die durch den Druck auflastender Schichten oder durch die Dilatation des Magmas bei der Kristallisation (Tamann³⁾) emporgebracht sind. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß ein Teil des Wasserdampfes auch aus vadosem Wasser stammt, welches bis in die Nähe des glutflüssigen Magmas vorgedrungen und hier bei sehr hoher Temperatur verdampft ist und sehr hohe Dampfspannung erreicht hat. L. Brun⁴⁾ hat sogar das Paradoxon⁵⁾ aufgestellt: „Le volcan est anhydre“, weil die heißesten Gasexhalationen vielfach kein H_2O , sondern $HCl + O$ enthalten (siehe später). Die Gasaushauchungen aus dem Aschenkegel enthalten sogar offenbar sehr oft bedeutende Mengen von mitgerissener Luft, da die lockeren und ganz trockenen Akkumulate der Stratovulkane natürlich in ihrem ganzen sehr bedeutenden Porenvolumen mit Luft erfüllt sind, und da diese Luft, wenn sie von hervorbrechenden vulkanischen Gasen durch die Fumarolenkanäle mit herausgerissen wird, sich von außen ständig erneuert. Der sehr hohe Gehalt vieler vulkanischer Gasexhalationen an Stickstoff und Sauerstoff kann als sicherer Beweis dafür gelten, denn in den Exhalationsprodukten der Tiefengesteine fehlen stickstoffhaltige Mineralien durchaus, und auch freier Sauerstoff dürfte unter den unzweifelhaft juvenilen Exhalationen der Tiefengesteinsmagmen fehlen, sonst könnten wir nicht Sulfide, sondern müßten vorwiegend Sulfate unter den magmatogenen Bildungen finden.

Wenn wir also versuchen wollen, die chemischen Bestandteile vulkanischer Exhalationen, wie sie uns die Beobachtung an der Oberfläche von Vulkan-

¹⁾ H. Cloos: Granit des Tafellandes und ihre Raumbildung N. JI. Beil. Bd. 42, S. 420.

²⁾ A. Stübel: Ein Wort über den Sitz vulkanischer Kräfte in der Gegenwart. Mitt. a. d. Museum f. Völkerkunde Leipzig 1901 und 1903.

³⁾ Tamann: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

⁴⁾ L. Brun: Recherches sur l'exhalaison volcanique. Genf. 1911.

⁵⁾ In Anbetracht der ungeheuren Wolken von Wasserdampf, die fast bei jeder größeren Vulkaneruption aus dem Krater aufsteigen, kann man die Behauptung Bruns nicht wohl anders als ein „Paradoxon“ bezeichnen.

gebieten darbietet, in juvenile und mitgerissene vadose (resurgente) zu trennen, so müssen wir von der Voraussetzung ausgehen, daß Oberflächenwasser, eventuell Wasser mit geringem Eisen-Kohlensäuregehalt und Meerwasser mit gelösten Chloriden und Sulfaten der Metalle Na K Mg, sowie daß atmosphärische Luft zur chemischen Zusammensetzung der hervorbrechenden Gase beigetragen haben können. Zu bedenken ist auch, daß bedeutende Mengen von Kohlensäure dadurch entstanden sein können, daß die glutflüssigen Lavamassen in der Tiefe mit Schichten von kohlensaurem Kalk in Berührung gekommen sind, und daß sie ihn dissoziiert und das CaO durch Zufuhr von Kieselsäure in Kalksilikat umgewandelt haben können. Die Wollastonitwürfliche, z. B. des Vesuves, beweisen uns den letzteren Vorgang und sind daher ein Beweis dafür, daß ein guter Teil der vulkanischen Kohlensäureexhalationen durch eine chemische Umsetzung nach der Formel



entstanden ist.

Einen wesentlichen Beweis für die vadose Natur des Wassers in den vulkanischen Thermen sieht Brun in der statistisch nachweisbaren Abhängigkeit der Quellschüttung von der jeweiligen Regenhöhe. Doch liegt hier ein Fehlschluß vor. Wenn man annimmt, daß ein gewisser Prozentsatz und zwar ein recht beträchtlicher des Wassers resurgent ist, so wechselt die Quellschüttung natürlich mit der Regenhöhe, denn sie besteht aus der Summe des juvenilen und des resurgenten Anteiles und mit der Vergrößerung des letzteren vergrößert sich natürlich auch die Summe. Außerdem steigt mit der Regenhöhe auch der Grundwasserstand, der einen hydrostatischen Druck auf das in der Tiefe befindliche juvenile Wasser ausübt, und es nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren mit größerer hydrostatischer Spannung, d. h. mit größerer Geschwindigkeit oder was dasselbe ist, mit größerer Schüttungsmenge pro Zeiteinheit aus dem Eruptionskanal austreibt.

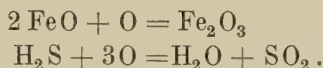
Sehr viel Wert legt Brun bei seinen Versuchen, die ursprünglich wasserfreie Natur der vulkanischen Gase zu beweisen, auf die „zweite Entgasung wiedererhitzter Gesteinsstufen“. Wenn wir ein Stück Obsidian langsam erhitzen, so entweicht zuerst ganz allmählich ziemlich viel Wasser (aus 1 kg eines Perlites von Le Pessy beobachtete Brun die Entwicklung von 5,373 g H₂O bis zur Temperatur von 500°). Dann beginnt allmählich außer dem Wasserdampf auch Gas (CO₂ CO, H, N) zu entweichen, das bis zur Temperatur von etwa 800° neben 1,080 g Wasser 180 cm³ ausmacht. Bei 900° wird der sog. Explosionspunkt erreicht, an dem plötzlich das Gesteinsglas sich zu einem Schaum aufbläht und größere Mengen Gas ausstößt. Dieses Gas, das in dem Fall des Perlites von Le Pessy 690 ccm ausmachte, ist wasserfrei. Beim Perlit von Le Pessy bestand es zu 63% aus HCl, 16½% aus CO₂ und zu 20½% aus CO, H, und N. Brun legt nun diesem Explosionspunkt einen

sehr großen Wert bei der Erklärung des Vulkanismus bei. Er hat ihn bei zahlreichen Gesteinen bestimmt und ihn zwischen 1200 und 826° gefunden. Brun teilt die vulkanischen Gesteine in *Roches actives* und *Roches inactives* und ist geneigt anzunehmen, daß die vulkanischen Paroxysmen durch die Explosion von *Roches actives* verursacht werden. Nun ist aber die Explosion eines derartigen Gesteins keine Gasausstoßung bei der Abkühlung, wie wir es beim retrograden Sieden im Sinne Niggli's kennen gelernt hatten, sondern ein Vorgang bei der Erhitzung. Brun stellt einen Vulkan als eine Stelle der Erdrinde dar, an der die Geoisothermen höherer Temperatur die Erdoberfläche schneiden. Die Geoisothermen verändern periodisch ihre Lage, sie steigen und fallen. Wenn dann die Temperatur eines Gesteines bei ansteigenden Geoisothermen die Explosionstemperatur erreicht hat, so soll ein Vulkanausbruch entstehen und diesen Ausbruch soll, wie die chemische Untersuchung der Gase bei der Explosion von in festem Zustand gesammelten Gläsern zeigt, wasserfrei sein. Hierzu ist zu bemerken, daß das Aufsteigen der Geoisothermen doch nur durch Aufsteigen von heißem Magma aus der Tiefe erklärt werden kann, und die Gesteine, die von der aufsteigenden Lava erhitzt werden, sind deren Nebengesteine, wenn sie auch selbst aus älterem erstarrtem vulkanischem Gestein gebildet sind. Der Vulkanparoxysmus wäre also dann auf eine Explosion des Nebengesteins der aufsteigenden Lava zurückzuführen. Dieses Nebengestein enthält viel Wasser und ein wenig anderes Gas occludiert. Zuerst entweicht das Wasser in Dampfform und mit der Temperatursteigerung vergrößert sich der innere Dampfdruck der okkludierten Gase und verringert sich die Viskosität der schmelzenden Gesteinsmasse. Sowie der innere Gasdruck die hemmende Kraft der Viskosität überwindet, muß das Gestein aufschäumen, „explodieren“; bis dieser Punkt erreicht ist, ist aber meist der gesamte Wassergehalt schon verdampft. Die Explosion der *Roches actives* und die Wasserfreiheit der bei dieser Explosion entbundenen Gase sagt also über die Natur der juvenil im ursprünglichen erkaltenden Magma enthaltenen Gase, nichts aus.

Sehr einfach erklärt sich auch die Wasserfreiheit der heißesten Gasexhalation vieler Fumarolen und Krateröffnungen. Die Aushauchungen sind überaus reich an Chloriden und freiem Chlor. Nun setzen sich aber die Chloride und das freie Chlor mit Wasserdampf bei hoher Temperatur um zu Oxyden und Chlorwasserstoff oder zu freiem Sauerstoff und Chlorwasserstoff



Der freiwerdende Sauerstoff wird natürlich sofort zur Oxydation aller nur erreichbaren oxydationsfähigen Stoffe verwendet, insbesondere wird der aus der Dissoziation von Sulfiden entstandene Schwefelwasserstoff, z. B. $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{PbO}$ und das aus Eisenchlorid entstehende Eisenoxydul oxydiert:



Es ist demnach kein Wunder, wenn in den heißesten Fumarolen bei ihrem Austritt kein Wasser mehr nachweisbar ist, zumal die Chloride zum guten Teil sublimierbar sind und sich daher in den kühleren Teilen des Fumarolenkanales kurz vor dessen Ausgang anreichern. Die heißen, vielleicht ursprünglich sehr wasserreichen Gase sind also vor ihrem Austritt beim Durchstreichen durch eine mit Chloriden angereicherte Zone entwässert worden.

Die sehr interessanten Untersuchungen von Adams¹⁾ haben ergeben, daß die Erwärmung des Wassers, die bei einem durch hydrostatischen Druck erzwungenen Durchtritt des Wassers durch feinporöse Massen eintritt (Reibungswärme) imstande ist, ein gut Teil der Wärmemenge vieler heißer Quellen zu liefern, zumindest die Abkühlung durch das den Quellkanal umgebende Gestein wett zu machen.

Wir sehen daher, daß es durchaus nicht nötig ist, alles Wasser heißer Quellen, so wie es Süß²⁾ ursprünglich anzunehmen geneigt war, als juvenil, d. h. aus magmatischen Exhalationen bestehend anzunehmen, nach Day³⁾ und Allen ergibt die Emanation von 1 kg Wasserdampf von 100° Temperatur aus dem Magma 6,5 kg Thermalwasser von dicht unter Siedetemperatur. Solches Wasser würde zu 87% aus vadosem Grundwasser und zu 13% aus juvenilem Wasser (kondensierte Dampfemanation) bestehen. Da aber der Dampf aus dem Magma natürlich stark überhitzt austritt, und da für viele Quellen die Temperatur weit unter dem Siedepunkt liegt, so wird in den meisten Thermen der Anteil juvenilen Wassers viel geringer sein und nur noch wenige Prozente betragen.

Sosman⁴⁾ berechnet, daß eine Magmaintrusion von 1000 m Mächtigkeit mit 5 Gewichtsprozent Wasserinhalt und 2,5 spez. Gewicht, deren Abkühlung sich auf 1 Million Jahre verteilt, in dieser Zeit auf je 10 qkm Fläche pro Minute 23,8 Liter juvenilen Wassers abgibt. Wenn man die sehr geringe Vermischung von 1 Teil juvenilem Wasser mit 9 Teilen Grundwasser für die von diesem Magma verursachten heißen Quellaustritte annimmt, so könnte ein solches Magma an der Oberfläche über seiner unterirdischen Verbreitung eine Million Jahre lang je 6½ km weit von einander entfernt starke heiße Quellen oder Geisire von 238 Minutenliter Ergiebigkeit verursachen. Eine Million Jahre ist eine auch geologisch schon recht ansehnliche Zeitspanne für die Dauer der Thermaltätigkeit eines Distriktes, obwohl es heiße Quellen gibt,

¹⁾ L. A. Adams: A physical source of heat in springs. *Journal of Geology* 1923. Aprilheft.

²⁾ E. Süß: Über heiße Quellen. *Verh. Ges. d. Naturf. u. Ärzte Karlsbad* 1902 Bd. I S. 133.

³⁾ Day und Shepherd: *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1913 Nr. 24. S. 573.

³⁾ Day und Allen: Lassen National Park. *Journal of Geology* 1923 Aprilheft.

⁴⁾ Sosman: On hot springs. *Journal of Geology* 1923.

die noch jetzt fließen und nachweislich schon in einer (für Nordamerika) präglazialen Epoche geflossen sind. Das Verhältnis juvenil: vados = 1:9 ist auch noch sehr hoch angesetzt, weniger heiße Thermen werden kaum mehr als 1:90 juveniles Wasser enthalten. Der Verlauf dürfte in der Natur meist der sein, daß zuerst ungeheure Massen heißen Wassers in dichtgedrängten Geisern ausgestoßen werden, und sich dann eine ruhige Thermaltätigkeit einzelner Quellen über viele hunderttausend Jahre anschließt.

b) Die chemische Zusammensetzung der Fumarolengase und die Klassifikation der Fumarolen.

F. v. Wolff¹⁾ gibt in seinem Werk über den Vulkanismus S. 554—560 eine tabellarische Zusammenstellung sehr vieler chemischen Analysen von vulkanischen Gasexhalationen. Die chemische Untersuchung der Gase, die bei der Explosionstemperatur von Gesteinsgläsern entbunden werden, sind, wie wir sehen, für das Studium der juvenilen magmatischen Gase ohne Bedeutung, denn es sind Gase, die bei der Erstarrung des Glases aus der angrenzenden Gasphase okkludiert wurden, und die ihrerseits sowohl rein juvenil als auch gemischt, juvenil + vados, sein können. Wir bringen hier eine gekürzte Auswahl von besonders typischen Gasen aus Gasexhalationen verschiedener Temperatur (siehe Tabelle S. 199).

Aus dieser Analysenauswahl, ebenso wie aus der viel umfänglicheren von F. v. Wolff aufgestellten, aus der sie entnommen ist, ersehen wir, daß Chlorwasserstoff fast nur in den heißesten Fumarolen vorkommt, während Kohlensäure bei hohen Temperaturen sich meist niedriger hält als der Chlorwasserstoff und erst in den Fumarolen niedriger Temperatur seine wesentliche Verbreitung hat. Der Schwefelgehalt ist bald als H_2S , bald als SO_2 zugegen. Welcher von beiden Fällen eintritt, hängt offenbar ganz davon ab, ob der Sauerstoff der Luft schon vorher Zutritt gehabt und eine Verbrennung des Schwefelwasserstoffes zu Schwefeldioxyd ermöglicht hat. Der Stickstoffgehalt dürfte fast ausnahmslos durch den Zutritt von atmosphärischer Luft bedingt sein. Das beweist schon das Verhältnis zwischen N:O, das sich fast in allen Analysen, etwa bei 4:1 bis 5:1 hält. Gewöhnlich ist an der Zusammensetzung atmosphärischer Luft gemessen etwas Überschuß an Stickstoff vorhanden, was ganz erklärlich ist, da ein Teil des Sauerstoffs zu Oxydationsvorgängen verbraucht wurde.

Nicht leicht zu erklären sind die von Lacroix an der Montagne Pelée nachgewiesenen geringen Gehalte von CO , CH_4 und H (vgl. Analyse 2), die das Vorhandensein einer extrem reduzierenden Atmosphäre voraussetzen lassen. Vielleicht lassen sie sich aus der unvollkommenen Verbrennung bzw. Verkohlung organischer Substanzen herleiten, mit denen das Magma in der

¹⁾ F. v. Wolff: Der Vulkanismus Band 1. (Allgemeiner Teil). Stuttgart (Ferdinand Enke) 1914.

Gase aus Gasexhalationen verschiedener Temperatur.

1. Santorin 1867 üb.	1000°	15% H ₂	1/4% CO ₂	64 1/2% N	20 1/4% O	
2. Montagne Pelée etwa	400°	8,1% H	1,6% CO	55% N	13,7% O	5,5% CH ₄ 0,7% Ar
3. Vulcano	360°	73,8% HCl + SO ₂	23,4% CO ₂	2,3% N	0,5% O	
4. Vulcano	250°	34,0% HCl	28% CO ₂	21,2% N	4,8% O	
5. Vulcano	150°	27% HC + SO ₂	60% CO ₂	11% N	2% O	
6. Vulcano	120°			5,6% SO ₂	79% N	15,4% O
7. Canaria	100°		90,5% CO ₂	6,5% H ₂ S	2,5% N	0,5%
8. Ätna	99°	94,2% HCl		5,8% SO ₂		
9. Pozzuoli	96°		56,7% CO ₂	11,8% H ₂ S	26,2% N	5,7% O
10. Vulcano	94°			62,3% SO ₂	31,3% N	6,4% O
11. Pozzuoli	92°		32,4% CO ₂	16,5% H ₂ S	40,4% N	10,7% O
12. Pozzuoli	90°		4,8% CO ₂	75,6% N	19,6% O	
13. Pozzuoli	77°		15,1% CO ₂	69,4% N	15,5% O	
14. Ätnakrater	60°			6,5% SO ₂	75,1% N	18,4% O
15. Valancella bei Palagonia	22°		99,2% CO ₂	0,8% N		

Tiefe in Berührung gekommen ist. Beim freien Wasserstoff kann man auch an einen erheblichen Dissoziationszustand der Gase denken, denn gerade die heißesten Fumarolen führen freien Wasserstoff und zwar neben erheblichen Mengen von freiem Sauerstoff, eine Erscheinung, die ohne Dissoziation gar nicht zu erklären wäre.

An Stoffen, die in gasförmigem Zustand den Vulkanschloten und Fumarolen entweichen, sind bisher zumindest qualitativ folgende nachgewiesen

HCl, NaCl, KCl, NH_4Cl , CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3

HF, SiF_4

S. H_2S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4

H_2BO_3 , CO_2 , CO, CH_4 H. N. O.

AsS, As_2S_3 , sowie aus den Absätzen von Erzkrusten die Metalle Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Sn

Besonders auffällig ist das ziemlich häufige Vorkommen von Salmiak. Ammoniak kennen wir in der Natur eigentlich nur in organischer Entstehung, doch ist die Häufigkeit des Salmiaks unter den Exhalationsprodukten wohl nicht nur aus der Zersetzung von mit dem Magma in Berührung getretenen organischen Stoffen zu erklären, sondern es scheint, daß bei hoher Temperatur eine Synthese des Salmiaks aus Stickstoff, Chlorwasserstoff und vielleicht freiem Wasserstoff möglich wäre. Salmiak ist bei 350° noch fast völlig dissoziiert, er kann sich also nur in Fumarolen von etwas niedriger Temperatur bilden und das werden in vielen Fällen solche sein, deren Gas mit atmosphärischem Luftstickstoff verdünnt ist. Die künstliche Darstellung von Salmiak ist nach der Formel:



(Reaktion von Melsens) gelungen. Es ist wohl möglich, daß die natürliche vulkanische Synthese des Salmiaks in dieser Weise erfolgt.

Besondere Beachtung verdient noch das Auftreten brennbarer Gase, weil durch sie allein die häufigen Flammenerscheinungen bei Vulkaneruptionen erklärt werden können. Allerdings ist zu bedenken, daß vieles bei vulkanischen Paroxysmen von nicht genügend objektiven Beobachtern als Flammenerscheinung geschildert worden ist, was mit eigentlicher Flammenbildung, also Verbrennung in freier Luft nichts zu tun hat, z. B. der Wiederschein glühender Lavamassen in den dichten Dampfwolken, die dem Vulkan entsteigen und elektrische Entladungen innerhalb der zu großer Höhe aufgestiegenen Eruptionswolken. Aber zweifellos kommen auch brennende Gaseruptionen vor, und bei unterseeischen Ausbrüchen ist sogar die Brennbarkeit der Gase unmittelbar durch Entzündung der aus dem Wasser aufgestiegenen Gasblasen nachgewiesen.

Als brennbare Gase, die sich bei genügend hoher Temperatur von selbst entzünden, sobald sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung treten, sind

zu erwähnen: Durch Dissoziation entstandener freier Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, durch teilweise Reduktion von CO_2 gebildetes Kohlenoxyd.

H_2S verbrennt bei unbehindertem Luftzutritt zu $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, bei behindertem Luftzutritt bildet sich zunächst nur Wasserdampf und freier Schwefel, der entweder an den Kraterwänden sublimiert oder, wenn die Temperatur zu seiner Entzündung genügt, später für sich allein zu SO_2 verbrennt. Auch Kohlenwasserstoffe, die allerdings, wie gesagt wurde, nur ausnahmsweise auftreten, sind ebenfalls leicht entzündliche Gase.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Fumarolengase von der Temperatur macht sich natürlich auch in räumlicher und zeitlicher Abfolge geltend, insofern als die Fumarolentätigkeit in den peripherischen Teilen eines Vulkanzentrums von niedriger Temperatur ist als in den zentralen Teilen, die dem Eruptionsschlot unmittelbar benachbart sind, und insofern als auch im zentralen Teil bei allmählichem Erlöschen der Vulkantätigkeit, die Temperatur der Fumarolengase allmählich abnimmt und damit ihre chemische Zusammensetzung sich in ganz bestimmter Weise ändert.

Schon Deville¹⁾ konnte daher die beiden Erfahrungssätze aufstellen:

- I. Bei einem tätigen Vulkan ändert sich zu einem gegebenen Zeitpunkt die Natur der Fumarolen mit der Entfernung vom eruptiven Zentrum.
- II. Bei einem tätigen Vulkan ändert sich die Natur der Emanationen an einem gegebenen Ort mit der Zeit, die vom Beginn der Eruption verstreicht.

Brun behauptet sogar, daß die chemische Zusammensetzung der Vulkanexhalationen bei gleicher Lage zum Vulkanzentrum und gleicher Dauer seit Beginn der Eruptionszeit immer gleich sei. Doch geht er darin ohne Zweifel zu weit, denn die heißesten Exhalationen des Lavasees von Halemaumau sind z. B. im Gegensatz zu den Exhalationen der meisten anderen Vulkane frei von Chlor. Und da wir sehen, daß die Laven, die von den verschiedenen Vulkanen gefördert werden, von sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung sind, so ist eigentlich auch kein Grund anzunehmen, warum die gasförmigen Exhalationen nicht auch recht verschieden sein sollten.

Am Lavasee Halemaumau treten etwa 80 m vom Kratersee selbst heiße Gase aus, deren Temperatur zu über 1000^0 gemessen wurde. Man fand in ihnen KCl , NaCl , NH_4Cl , SiO_2 , NH_4F , FeCl_2 , SiF_4 als Sublimate, und Gase von Cl , HCl , SO_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H und N . Diese Gase waren vollkommen trocken, d. h. ihr Wassergehalt war geringer als der der umgebenden Luft.

In 500 m Abstand fand sich eine wasserhaltige, stark sauer reagierende Fumarole. In $2\frac{1}{2}$ km Abstand vom Kratersee waren die Fumarolen wasserreich mit Sulfaten, freier Schwefelsäure und mit gediegenem Schwefel und

¹⁾ M. Ch. Sainte Claire Deville: Memoire sur les émanations volcaniques. Bull. Soc. Géol. de France 1856—57 (Bd. 14. 2).

mit einer Temperatur von 120—100°. Im Abstand von $3\frac{1}{2}$ km wurden Temperaturen von 80—96° gemessen. Neben Wasser und Luft konnte hier Kohlensäure nachgewiesen werden, sowie mehrfach Dämpfe von freiem Schwefel, jedoch kein SO_2 . Heiße Quellen im anschließenden Gebiet lieferten fast reines Wasser.

Auch am Papandajan auf Java konnte Brun nachweisen, daß die innersten Fumarolen mit über 250° trockene Dämpfe $\text{HCl} + \text{S} + \text{SO}_2$ enthalten, während 500 m vom Zentrum die heißen Quellen schon CO_2 neben Sulfaten führen und eine Temperatur von 92° hatten.

Nach dem Ort ihres Austrittes kann man unterscheiden zwischen Kraterfumarolen, Flankenfumarolen und Lavafumarolen. Die Gase der Kraterfumarolen werden, ebenso wie die aus dem Krater ausfließenden Laven, unmittelbare Produkte des in der Tiefe liegenden Vulkanherdes sein. Dasselbe gilt von den Flankenfumarolen, die an den Abhängen des Aschenkegels hier und da hervorbrechen. Auch sie werden aus dem Vulkanschlot gespeist, sind aber, ehe sie zutage treten, längere Zeit mit dem losen Gesteinsmaterial, das ihnen eine große Oberfläche bietet und dadurch allerlei intermediäre Umsetzungen begünstigt, in Berührung gewesen. Ihre Zusammensetzung wird also anders sein, zumal sie in regenreichen Gebieten auch mit vadosem Wasser, allerdings nur mit den versickernden Teilen über dem Grundwasserspiegel, in Berührung kommen können.

Die Lavafumarolen sind diejenigen, die aus größeren Lavaströmen abseits von deren Ausflußpunkt, hervorbrechen. Es sind die Entgasungsprodukte von Magmen, die zum guten Teil beim Aufsteigen im Schlot einen Teil ihres Gehaltes an leichtflüchtigen Bestandteilen schon abgeben konnten. Die Laven werden auch, ehe sie erstarren, fremde atmosphärische Gase, besonders Wasserdampf, Verbrennungsgase überwältigter Vegetation usw. aufgenommen haben. Leider fehlt es noch gänzlich an methodischen Untersuchungen des Unterschiedes dieser 3 Fumarolentypen in chemischer Hinsicht, Untersuchungen, die nur Wert hätten, wenn sie an je einem Vulkan vorgenommen werden, um den Einfluß der Verschiedenheit des Eruptionsmaterials verschiedener Vulkane auszuschalten.

Auf Grund alles dessen, was uns bisher von Vulkanexhalationen bekannt geworden ist, unterscheidet F. v. Wolff in seinem schon mehrfach erwähnten Handbuch:

1. primäre Exhalationen,
2. durch Wasserdampf und Luftsauerstoff gestörte primäre Exhalationen,
3. die langsamen und sekundären Exhalationen im Ruhezustand des Vulkanes.

Hierzu käme noch eine 4. Gruppe, die dadurch entsteht, daß Absätze älterer Fumarolen bei erneuter Belebung des Vulkanismus wieder verflüchtigt werden. Man würde diese am besten zwischen 1 und 2 einschalten.

Wir wollen sie hier kurz primäre, resurgente, gestörte und posthume Exhalationen nennen. Die primären Exhalationen werden weiter eingeteilt in die Chlorgruppe, die Schwefelgruppe und die Kohlenstoffgruppe.

Primäre Fumarolen.

Die Chlorgruppe enthält vor allem Chloride der Leichtmetalle, welche bei etwa 920° (NaCl bei 926°) sublimieren. Das Gemisch NaCl + KCl sublimiert schon bei 827° . Das Aluminiumchlorid ist noch bei $182,7^{\circ}$ merklich flüchtig, FeCl_3 sogar bei 100° , und Salmiak sublimiert bei noch wesentlich niedrigeren Temperaturen. Meist dürften sich die Chloride aber am Ort ihres Absatzes erst synthetisch Neubilden, da sie, wie schon früher gesagt wurde, bereits bei recht niedriger Temperatur fast völlig dissoziiert sind. Im Magma ist offenbar auch viel freies Chlor enthalten. Den Wasserdampf zersetzt es bei hohen Temperaturen, namentlich bei Gegenwart oxydierbarer Stoffe, unter Bildung von HCl. Wir leiteten daraus im Gegensatz zu A. Brun¹⁾ die (scheinbare) anhydre Natur der heißen Fumarolen ab. Übrigens bildet sich in geringem Maß Salzsäure auch aus den Chloriden der Leichtmetalle nach der Formel $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{O}$, wenn für das Natriumoxyd in den umgebenden Silikaten Gelegenheit zu chemischer Bindung gegeben ist. Über die Wasser zersetzende Wirkung von FeCl_3 war S.196 schon die Rede gewesen. Ein guter Teil des HCl kann aber auch primär sein, denn Chlorwasserstoff ist eine bei hoher Temperatur außerordentlich stabile Verbindung, die auch bei 1237° nach Landolt-Börnstein²⁾ nur spurenweise (zu 0,061%) dissoziiert ist.

Wir finden also für die Chlorverbindungen folgende Temperaturgrenzen

NaCl über	926°
Cl im wesentlichen über	800°
NH_4Cl nur unter	350°
AlCl_3 über	183°
FeCl_3 über	100°

Die Schwefelgruppe.

Wir wissen noch nicht, in welcher Form der Schwefel als leichtflüchtiger Bestandteil aus dem Magma austritt. Sehr wahrscheinlich als Schwefelwasserstoff oder leichtflüchtiges Metallsulfid. Daß gediegener Schwefel aus dem Magma austritt, ist höchst unwahrscheinlich, denn wir finden ihn nirgends in pegmatitischen, pneumatolytischen oder sonstigen rein magmatogenen Mineralparagenesen. Schwefelwasserstoff ist bei hoher Temperatur sehr beständig. Bei 1000° ist er erst zu 20%, bei 1140° zu 32% dissoziiert und bei hohen Drucken ist die Dissoziation wahrscheinlich noch viel geringer. Schwefelwasserstoff bildet sich wahrscheinlich auch bei hoher Temperatur

¹⁾ A. Brun: Recherches sur l'exhalation volcanique. Genf 1911.

²⁾ Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen 1912.

aus Metallsulfid und Wasser. Mit dem Sauerstoff der Luft verbrennt er leicht zu $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, sobald genügend Sauerstoff vorhanden ist. Bei Sauerstoffmangel bildet sich aber nur Wasserdampf und gediegener Schwefel.

In diesem Vorgang dürfen wir wohl die wichtigste Quelle des Absatzes von gediegenem Schwefel in Vulkanschloten und am Austritt von Fumarolen sehen. Da der Schwefel bei 444° siedet, kann der einmal gebildete Schwefelniederschlag bei steigender Temperatur auch durch einfache Sublimation von Ort zu Ort weiter befördert werden, solange durch völligen Sauerstoffmangel die Verbrennung verhindert wird. Sowie Sauerstoff zugegen ist, muß stets zumindest ein dem Sauerstoff äquivalenter Teil des Schwefels verbrennen, denn die Entzündungstemperatur des Schwefels liegt bei 270° , also weit unter dem Siedepunkt dieses Elementes. Der Schwefel vermag sogar eben gebildetem Eisenoxyd dessen Sauerstoff zu entziehen. Eisenoxyd bildet sich, wie wir bei Besprechung der Chlorgruppe sahen, sehr häufig aus der Einwirkung von FeCl_3 auf Wasserdampf. Treten später mit solchem eben gebildeten feinverteilten Eisenglanz Schwefeldämpfe in Reaktion, so bildet sich nach einem schon von Bunsen¹⁾ beschriebenen Vorgang Eisensulfid und Schwefeldioxyd nach der Formel $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 75 = 4 \text{FeS} + 3 \text{SO}_2$.

Die Kohlenstoffgruppe enthält als wichtigste primäre Verbindung Exhalationen von Kohlensäure, die bei allen in Betracht kommenden Temperaturen als stabil betrachtet werden kann. Ihre Dissoziation ist so gering, daß sie ganz ohne Bedeutung bleibt. Es scheint aber auch juvenile Kohlenwasserstoffe zu geben. Das beweist uns das gelegentliche Vorkommen von Asphaltkügelchen in den Drusen von Pegmatitgängen. In welcher Form der Kohlenstoff des Graphites der Graphitpegmatite im Magma enthalten war, noch unbekannt. Man hat an Metallkarbide und Metallkarbonyle gedacht²⁾, doch ist diese Form des Kohlenstofftransportes bei einem Überschuß von Kieselsäure nicht sehr wahrscheinlich. In der Natur kennt man Karbide nur in den rein metallischen Meteoriten. Wahrscheinlich war auch in den Graphitpegmatiten der Kohlenstoff ursprünglich als juveniler Kohlenwasserstoff enthalten. CO spielt wahrscheinlich nur dort eine Rolle, wo das Magma nachträglich Kohlenstoff aus durchbrochenen Kohlenflözen oder kohlenstoffreichen Sedimenten aufgenommen hat.

Die Borgruppe ist eine mehrfach beobachtete, aber chemisch recht uninteressante Abteilung der juvenilen Fumarolen. Borsäure ist, wie wir an dem borhaltigen Mineral Turmalin sahen, ein primärer Bestandteil des Magmas. Daß die Borsäure durch oxydative Zersetzung von Borsulfid entsteht, ist eine durch nichts bewiesene Annahme, die auch bei dem gänzlichen Mangel

¹⁾ R. Bunsen: Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands. Poggendorfs Annalen 1851.

²⁾ Ryschkewitsch: Über die Entstehung des Passauer Graphitvorkommens. Ztschr. f. prakt. Geologie. 1924. S. 70.

an Bor in den Sulfiden sehr unwahrscheinlich ist. Bei reichlichem Wassergehalt bilden sich statt sublimierendem Borsäureanhydrit, borsäurehaltige heiße Quellen.

Resurgente Fumarolen.

Resurgente Fumarolenbildungen dürften im vulkanischen Gebiet eine recht bedeutende Rolle spielen, da die meisten Vulkane nicht mit einer, sondern mit einer langen Reihe über Jahrtausende sich hinziehenden Eruptionen tätig sind. Wir erwähnten schon, daß gediegener Schwefel bei Mangel an Sauerstoff ohne zu verbrennen sublimierbar ist. Ebenso ist bekanntlich Chlorammonium außerordentlich leicht sublimierbar, ferner Aluminiumchlorid und Eisenchlorid..

Wenn also die Lava in einem alten Vulkanschlot wieder empordringt und die Geoisothermen wieder ansteigen, wird aller in den lockern Auswurfsmassen abgesetzter Schwefel, Salmiak, Eisenchlorid und Aluminiumchlorid wieder in Bewegung geraten. Er wird sich natürlich mit den aus dem empordringenden Magma austretenden Gase mischen und dadurch Fumarolen bilden, deren Inhalt nur zum Teil juvenil, aber oft zum stark überwiegenden Teil resurgent ist.

Eine Resurgenz im weiteren Sinne ist es auch, wenn das Wasser, welches während der vulkanischen Ruheperiode in die Auswurfsmassen eingedrungen ist, wieder verdampft. Dieser resurgente Wasserdampf vermag dann die Resurgenz der älteren Fumarolenprodukte stark zu beleben. Es sei hier z. B. an die Flüchtigkeit von Fluorkalzium bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf erinnert: Fluorkalzium wird durch Wasserdampf bei Rotglut zersetzt, der entstehende Fluorwasserstoff aber bildet bei abnehmender Temperatur aus der Zersetzung von Kalksilikaten neuen Flußspat. Ähnlich ist auch Kieselsäurehydrat durch Vermittelung von überhitztem Wasserdampf ziemlich leicht sublimierbar, wie schon sehr alte Erfahrungen im Laboratorium gezeigt haben.

Chlorwasserstoffgase von hoher Temperatur können Eisenglanz in Eisenchlorid zurückverwandeln und dann nach längerem oder kürzerem Sublimationsweg durch Umsetzung mit Wasserdampf wieder erneut Eisenglanz absetzen.

Gestörte Fumarolen.

Wesentliche Änderungen des Fumaroleninhaltes erfolgen dann, wenn zu den juvenilen Exhalationsprodukten des Magmas vadoses Wasser oder atmosphärische Luft Zutritt gewinnen.

Wenn man sich, wie F. v. Wolff das tut, ganz auf den Standpunkt von A. Brun stellt, daß die juvenilen Exhalationen stets wasserfrei sind, ist jede wasserhaltige Exhalation eines Vulkanes eine gestörte Fumarole. Wir hatten aber im Vorstehenden gesehen, daß dieser Standpunkt nicht berechtigt ist,

zum mindesten weit über das Ziel hinausschießt. Immerhin wird aber stets ein guter Teil des Wasserdampfes, der bei einem Vulkanausbruch ausgestoßen wird, aus vadosem Wasser stammen und die Einflüsse des übermäßigen Wassergehaltes müssen wir dann als „Störungen“ juveniler Fumarolentätigkeit bezeichnen.

Eine Wasserzersetzung, wie sie diesem Vorgang zugrunde liegt und wie wir sie auch bei der Umsetzung der Chloride in Salzsäure + Oxyde kennen lernten, kann aber nur bei Gegenwart sehr stark oxydierbarer Metallionen stattfinden, denn die Dissoziation des Wasserdampfes ist auch bei sehr hohen Temperaturen außerordentlich gering. Der Wasserdampf besteht selbst bei 1288° noch aus 99,966% H_2O und nur 0,034% $\text{H} + \text{OH}$.

Bei Gegenwart von viel Wasserdampf wird eine Zersetzung der Schwermetallsulfide eintreten, wobei sich Schwefelwasserstoff und Metalloxyd bildet. In dem besonderen Falle der Zersetzung von Eisensulfid bildet sich dabei das in vulkanischen Mineralparagenesen nur selten vorhandene Magnet-eisenerz.

Die Einwirkung einer Beimengung von Luftsauerstoff äußert sich im wesentlichen in einer Verbrennung aller auf S. 200 als brennbar angegebenen Gase.

Es ist dann weder die Bildung von H_2S noch von H , noch von S , noch von Kohlenwasserstoffen möglich. Kohlenoxyd kann durch unvollkommene Verbrennung der Kohlenwasserstoffe bei mangelhafter Sauerstoffzufuhr entstehen. Ebenso ist Schwefelbildung trotz Sauerstoffzufuhr, wenn diese nur gering ist, denkbar, falls das juvenile Gas Schwefelwasserstoff ist



Dieser Fall der unvollkommenen Schwefelwasserstoffverbrennung dürfte sogar weitaus der häufigste Prozeß sein, durch den sich dünne, aber weithin leuchtende Schwefelbeschläge an den Austrittspunkten der Fumarolen bilden. Ein interessanter Vorgang, der einem in der Technik viel verwendeten Prozeß entspricht, ist die Bildung von Schwefelsäure statt Schwefeldioxyd, die nur bei hohem Sauerstoffüberschuß und nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser, also in feuchten, an Chlor armen Fumarolen eintreten kann. Sie erfolgt nach der Formel



Wasserdampf muß deshalb zugegen sein, weil das Anhydrit der Schwefelsäure schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nicht mehr existenzfähig und fast vollkommen in $\text{SO}_2 + \text{O}$ dissoziiert ist. Auch die Schwefelsäure ist sehr wenig hitzebeständig. Die aus H_2SO_4 gebildete Gasphase besteht nach Bodenstein und Katayama¹⁾

¹⁾ M. Bodenstein und M. Katayama: Die Dissoziation von hydratischer Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd. Ztschr f. phys. Chemie 1908.

bei 325°	aus 65,58% H_2SO_4 und 34,42% $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$
350°	50 % 50 %
409°	18 % 82 %
483°	7 % 93 %
etwa 500°	0 % 100 %

Schwefelsäure, und damit durch Zersetzung des Nebengesteins gebildete Sulfate entstehen demnach nur in nicht sehr heißen Fumarolen. Die Sulfate werden also paragenetisch von den Chloriden mehr oder weniger getrennt sein.

Einen besonderen Fall bildet die Entstehung des mehrfach an Vulkanen beobachteten Ammoniumkarbonates. Sie ist wohl nur als Folge ziemlich starker Dissoziation der Dämpfe von NH_4Cl in $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ erklärlich. In diesem Zustand vermag die Kohlensäure die sonst viel kräftigere Salzsäure auszutreiben, indem sich bei Gegenwart von Wasser Ammoniumkarbonat bildet, etwa nach der Formel $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$.

Posthume Fumarolen.

Posthume Fumarolen sind stets vollkommen chlorfrei. Etwa vorhanden gewesenes Chlor oder Chlorwasserstoff ist längst in Chloride übergegangen und von den vadosen Wässern gelöst. Dasselbe gilt von den Sulfaten, während SO_2 , das in Wasser besonders bei erhöhter Temperatur ziemlich schwer löslich ist, schon eher auftreten könnte. Das eigentliche und typische Produkt posthumer Exhalationen ist die Kohlensäure. Sie tritt bei Gegenwart großer Mengen dieses Gases und geringer Wassermengen gasförmig aus, bei reichlichem Vorhandensein von vadosem oder teilweise juvenilem Wasser als kohlensäurehaltige Quelle. Mit zunehmender Tiefe wächst durch den höheren Druck die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Kohlensäure ziemlich schnell, zumeist wirkt dieser Eigenschaft aber die in Vulkangebieten sehr schnelle Zunahme der Temperatur mit der Tiefe, der geringe Wert der geothermischen Tiefenstufe, entgegen.

Eine Ansammlung des gesamten Mineralgehaltes vulkanischer Quellen findet sich bisweilen in kleinen Seen der Vulkangebiete, besonders wenn diese Gebiete im Trockenklima liegen und daher eine Anreicherung des Salzgehaltes dadurch eintritt, daß die Verdunstung die Niederschläge überwiegt. Das bekannteste Beispiel ist die Mohavewüste in den jungvulkanischen Gebieten der Rocky Mountains, die uns neuerlich Foshag¹⁾ sehr genau schilderte. Es werden unterschieden: Carbonat-Playas mit Trona, Kalzit, Thenardit, Steinsalz, Gaylussit, Borax und Pirssonit. Sulfat-Playas mit Thenardit, Steinsalz, Glauberit, Trona, Gips und Ulexit. Chlorid-Playas mit Steinsalz, Thenardit, Gips, Glauberit und Chlorkalzium. Die Salze stammen letzten Endes aus dem Zerfall der jungen Eruptivgesteine und aus

¹⁾ W. F. Foshag: Saline lakes of the Mohave Desert Region. Econ Geol. 1926. S. 56.

den vulkanischen Emanationen und heißen Quellen, die noch heute in dieser Gegend auftreten. Die abbauwürdigen Lagerstätten entstehen aber erst durch Auslaugung jungtertiärer Schichten, in denen die Salze fein verteilt vorhanden sind. Die Salzkrusten bilden sich im wesentlichen nur unmittelbar an der Oberfläche. Konzentration größerer Salzmassen erfolgt nur beim Zusammen treffen besonderer Bedingungen, das selten eintritt.

c) Die Mineralien der vulkanischen Oberflächenexhalationen.

Ein sehr ausführliches Verzeichnis aller in Fumarolbildungen bisher angetroffener Mineralien bringt F. v. Wolff l. c. S. 585—599. Wir wollen hier nur die in quantitativer oder qualitativer Hinsicht wichtigsten zusammenstellen.

Chlornatrium NaCl als Kristallkrusten und stalaktitenartige Gebilde, seltener in Form kleiner Würfel, oft merklich kalihaltig.

Salmiak NH_4Cl , besonders in Lavaströmen, seltener in den zentralen Exhalationen meist durch beigemengte Kohlenwasserstoffe gelblich gefärbt.

Chlorkalzium CaCl_2 wurde sehr reichlich bei der Vesuveruption von 1872 gebildet.

Chloraluminat $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in stumpfen Rhomboedern als Seltenheit bei den Vesuveruptionen von 1872 und 1906 festgestellt.

Kotunit PbCl_2 in kleinen Kriställchen, die bemerkenswerterweise auffallend hohe Radioaktivität zeigen.

Molysit FeCl_3 seltenes Mineral, obwohl Dämpfe von Eisenchlorid offenbar eine sehr bedeutende Rolle in der vulkanischen Mineralentstehung spielen. Das Mineral ist sehr leicht zersetzlich.

Erythrosiderit $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist haltbarer und daher häufiger zu beobachten als das vorige.

Erythrochalcit $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in tiefblauen haarförmigen Effloreszenzen.

Atalit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ häufiger als der vorige, bildet sich, wie die Pseudomorphosen zeigen, aus Tenorit (Kupferoxyd) unter der Einwirkung von Salzsäuredämpfen.

Flußspat CaF_2 ist auffälligerweise ein recht seltenes Fumarolenprodukt, während es in den hydrothermalen Paragenesen bekanntlich sehr verbreitet ist und auch in der Karlsbader und in anderen Thermen nachgewiesen wurde.

Hieratit K_2SiF_6 ist ein für die genetische Deutung sehr wichtiges Mineral (vgl. Fluorpneumatolyse plutonischer Gesteine), es wurde jedoch in nennenswerter Menge nur auf der Insel Vulkano nachgewiesen.

Sassolin H_3BO_3 fand sich ehemals zusammen mit gediegenem Schwefel in größerer Menge auf Vulkano, wurde aber durch spätere Eruptionen wieder zerstört. An verschiedenen anderen Lagerstätten ist er gelegentlich nachgewiesen worden.

Barderellit $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Lagonit $\text{Fe}_2\text{B}_6\text{O}_{16} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und Borokalzit $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind die wichtigsten Produkte der Borsäuresulfataren („Suffionen“) in der toskanischen Maremma.

Schwefel ist an allen Vulkanen als Sublimationsprodukte außerordentlich verbreitet, gelegentlich z. B. an japanischen Vulkanen und am Popocatepetl fand er sich in solcher Menge, daß er abgebaut werden konnte. In der Regel jedoch bildet er nur dünne Krusten und stalaktitische Gebilde.

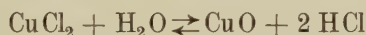
Selenschwefel von orangeroter Farbe ist mehrfach beobachtet worden (Vulkano, Kilauea), auch Tellur ist in Japan darin nachgewiesen worden.

Realgar AsS ist eine sehr häufige Fumarolenbildung, die meist mit elementarem Schwefel gemengt hellrötliche Effloreszenzen bildet.

Auripigment As_2S_3 , seltener als der vorige, aber auch mehrfach beobachtet.

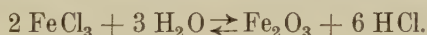
Schwermetallsulfide Bleiglanz PbS , Covellin CuS , Zinkblende ZnS , Magnetkies FeS bilden sich höchst wahrscheinlich stets nur indirekt durch Zersetzung von Chloriden mit H_2S , nur Zinnober HgS könnte unmittelbares Sublimationsprodukt sein, da er schon von 446° an verdampft, Pyrit FeS_2 ist eine außerordentlich seltene Bildung an vulkanischen Exhalationen.

Tenorit CuO ist besonders am Vesuv ein sehr häufiges Fumarolenprodukt, das sich durch Umsetzung von Kupferchlorid und Wasserdampf bildet



Bei niederer Temperatur findet, wie wir an der Pseudomorphosenbildung von Kupferchlorid nach Tenorit sehen, die Reaktion von rechts nach links statt.

Eisenglanz Fe_2O_3 ist eines der häufigsten Fumarolenprodukte fast aller Vulkane, bildet sich analog dem Tenorit nach der Formel



wobei aber die Reaktion von rechts nach links nur sehr unvollkommen und offenbar nur bei hoher Konzentration der umgebenden Gase von HCl verläuft. Wir sehen dies an der Seltenheit der Verbindung FeCl_3 und an der guten Erhaltung der Eisenglanzkristalle auch in den Kanälen merklich saurer Fumarolen.

Tridymit SiO_2 ist ein typisches Exhalationsprodukt, seltener allerdings in Fumarolenkanälen als in Hohlräumen erstarrter Lava gebildet. Wahrscheinlich entsteht er aus der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Silikate und nachherige, bei sinkender Temperatur vor sich gehende Zersetzung des Fluorsiliziums durch Wasser.

Opal und Chaledon $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sind ebenfalls häufige Bildungen in den Mandelsteinhohlräumen der Laven und offenbar unter Hydrolyse der an den Hohlraum angrenzenden Silikate durch überhitzten Wasserdampf gebildet.

Sulfate sind an allen Vulkanen sehr verbreitet. Sie entstehen zumeist aus der Zersetzung des eben gebildeten Silikatgesteines durch Schwefelsäure oder auch durch Umsetzung aus den auf gleiche Art gebildeten Chloriden. Wir erwähnen:

Thenardit Na_2SO_4	Melanterit $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Glaserit $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Keramohalit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Tschermigit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Mascagnit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Halotrichit $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Bittersalz $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Alunit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{Al}_2(\text{OH})_6$
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Coquimbite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Anglesit PbSO_4	Linarit $(\text{PbCu})\text{SO}_4 \cdot (\text{PbCu})(\text{OH})_2$
	Brochantit $\text{Cu}_4(\text{OH}_6)\text{SO}_4$

Natriumkarbonat Thermonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bilden sich durch die Umsetzung hydrolysierter Silikate mit erhitzter Kohlensäure. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit scheiden sich diese Salze meist nicht in den Fumarolenkanälen selbst aus, sondern werden vom Wasser ein Stück weit in Lösung transportiert, um unter ariden Klimabedingungen in vulkanogenen Lagunen ausgeschieden zu werden (die meisten finden sich auch ohne Mitwirkung vulkanischer Zersetzungs Vorgänge gebildet, in den periodischen Seenbildungen eigentlicher Wüstengebiete). Eingehend wurden diese Verhältnisse von Wegscheider¹⁾ geschildert.

Aragonit CaCO_3 als Absatz heißer vulkanischer Quellen. Kalzit wird von diesen Quellen niemals primär abgeschieden, kann aber durch sekundäre Umwandlung aus vulkanogenem Aragonit entstehen.

Giorgiosit $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden auf der Insel Santorin und am Vesuv beobachtet.

8. Die chemischen Vorgänge bei submarinen Eruptionen.

Über die chemischen Vorgänge bei submarinen Eruptionen wissen wir begreiflicherweise sehr wenig. Man kann von vornherein annehmen, daß eine weitgehende Zerspritzung des magmatischen Eruptionsmaterials im Wasser stattfindet, daß also die Tuffe die Deckenergüsse stark überwiegen. (Schalsteinschichten des Mitteldevons!) Außerdem werden die Eruptionsmassen sehr geringe Oxydationswirkungen zeigen (Vorwalten von Eisenoxydulsilikaten, grüne Färbung), wohingegen die Hydrolyse der Gesteinsgemengteile schon unmittelbar nach der Eruption einsetzen und sehr intensiv sein wird (Hydrosilikate, vor allem Chlorit). Von den leichtflüchtigen Kom-

¹⁾ R. Wegscheider: Natriumkarbonate. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1912. S. 141—163.

ponenten wird ein großer Teil sofort im Wasser gelöst werden und bei verhältnismäßig ruhigem Eruptionsvorgang oder bedeutender Wassertiefe werden nur die vollkommen unlöslichen Gase bis an die Oberfläche kommen. Hierher gehört bei nennenswertem Salzgehalt des Wassers auch die Kohlensäure, denn Salzwasser vermag nur wenig Kohlensäure zu absorbieren. Erfolgt die Eruption explosionsartig oder in geringer Wassertiefe, so werden sich die an der Meeresoberfläche austretenden Gase weniger von denen der Festlandfumarolen unterscheiden. Tatsächliche Beobachtungen der bei unterseeischen Vulkanen entbundenen Gase liegen nur von Santorin vor, wo sie von Fouqué¹⁾ 1879 dicht neben der Insel also bei geringer Wasserhöhe über dem Eruptionspunkt aufgefangen wurden. Er fand im Mittel aus 4 Analysen

36,5%	CO ₂
28,5%	H
33,5%	N
0,7%	O
0,8%	CH ₄
100,00.	

Auffällig ist an diesem Ergebnis der hohe Gehalt an Stickstoff und freiem Wasserstoff, es ist indessen wenig Hoffnung, daß sich bald wieder Gelegenheit finden wird, die Gase submariner Eruptionen nach exakteren und einwandfreieren Methoden aufzufangen und zu analysieren.

Von besonderem Wert für die Beurteilung der Verhältnisse, die bei unterseeischen Eruptionen Platz greifen, sind die Versuche von Barus²⁾ über die Bildung von Wasserglas. Barus konnte experimentell nachweisen, daß von 185° an sich das Glas dem Wasser gegenüber wie ein Kolloid verhält, d. h. beträchtliche Wassermengen aufzusaugen vermag. Bei 210° findet vollkommene Vereinigung von Glas und Wasser zu einer homogenen Schmelzlösung statt. Natürlich kann der Vorgang der Wasseraufnahme durch das Glas nur stattfinden, wenn durch äußeren Druck das Wasser am Sieden verhindert wird. Dieser äußere Druck ist bei 210° schon sehr beträchtlich, in Meeresbecken von mehreren hundert Metern Tiefe sind aber die Vorbedingungen zu solchen Vorgängen durchaus gegeben. Allerdings beziehen sich die Temperaturangaben von Barus wohl auf technische Glassorten. Die Schmelzpunkte der Gesteinsgläser liegen meist wesentlich höher.

9. Die Mineralquellen.

a) Bildung und Lösungsinhalt der Mineralquellen.

Was man in der balneologischen Praxis als Mineralquellen bezeichnet, stellt keineswegs eine rein magmatogene Erscheinung da. Wir hatten schon

¹⁾ F. Fouqué: Santorin et ses eruptions. Paris 1879.

²⁾ C. Barus: Phys. Zeitschrift 1899. I. S. 3.

auf S. 171 darauf hingewiesen, in wie hohem Maße selbst in heißen und sehr heißen Thermen Mischungen von juvenilen und vadosen Wassern vorliegen. Auch bei Besprechung der apomagmatischen hydrothermalen Mineralgesellschaften (S. 182) haben wir bereits auf die Tatsache der Mischung von vadosen und juvenilem Wasser hingewiesen.

„Ein Mineralwasser ist ein Grundwasser, dessen Lösungsinhalt seiner Menge nach das gewöhnliche Maß wesentlich überschreitet oder in dem einzelne Stoffe stärker hervortreten, dessen Lösungsinhalt also quantitativ oder qualitativ von der Norm erheblich abweicht.“¹⁾

Wir müssen beim Grundwasser unterscheiden zwischen Wasser der vadosen Zirkulation im engeren Sinne und dem Wasser der profunden Zirkulation. Vadoses Wasser im engeren Sinne, für das Posepny²⁾ seinerzeit den Namen vados ausdrücklich prägte, ist solches, das aus der Atmosphäre als Niederschlag dem Boden zugeteilt, auf dem nächsten Wege einem Austritt aus dem Boden, einer Quelle, zuströmt. Es gehören hierher die Wassermassen, die in mehr oder weniger senkrechter Richtung zum Grundwasserspiegel niedersinken und diejenigen, die im Gebiet des Grundwasserspiegels als Grundwasserströme, ähnlich den Flußströmungen gegen einen Quellaustritt hinfließen. Wo wasserundurchlässige Schichten auf größere Strecken wasserdurchlässige nach oben abschließen, können in den letzteren Grundwasserströme auch in größerer Tiefe entlang ziehen, die dennoch, infolge eines hydrostatischen Überdruckes im Einzugsgebiet, einer Quelle zuwandern (durch artesische Brunnenbohrungen werden solche Zustände künstlich erzeugt). In verhältnismäßig geringer Tiefe wird jedoch die durch hydrostatischen Druck erzeugte Grundwasserströmung vom Einzugsgebiet nach der Quelle alsbald aufhören und wir gelangen damit in das Gebiet der „profunden Zirkulation“ in die stagnierenden Tiefen des Grundwasserozeans (Berg³⁾), welcher unter dem Grundwasserspiegel alle kapillaren, subkapillaren und überkapillaren Hohlräume erfüllt. Hier können Bewegungen nur noch erfolgen durch Ungleichheiten im spez. Gewicht des profunden Grundwassers, Ungleichheiten, die erzeugt werden entweder durch verschiedenen Lösungsinhalt (gelöste Gase erniedrigen, gelöste Salze erhöhen das spezifische Gewicht) oder durch verschiedene Temperatur (erwärmtes Wasser ist leichter als kaltes).

Für uns ist es von Wichtigkeit, daß vadoses Grundwasser mit zunehmenden unterirdischen Wegen mit dem Gestein, welches sie durchfließen, in zu-

¹⁾ K. Keilhack: Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde. Berlin (Borntraeger) 1917. S. 395.

²⁾ F. Posepny: Über die Genesis der Erzlagerstätten. Wien (Gottlieb Gistel u. Comp.) 1895.

³⁾ G. Berg: Über die Begriffe vados und juvenil und ihre Bedeutung für die Lagerstättenlehre. Ztschr. f. prakt. Geol.

nehmendes chemisches Gleichgewicht treten, profundes Grundwasser wird stets in chemischem Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein stehen: Überall, wo Wasser der vadosen Zirkulation nennenswerte Wege durch leichtlösliches Gestein zurückgelegt hat, oder wo aufsteigende Wässer aus dem Gebiete profunder Zirkulation an die Oberfläche kommen und, meist gemischt mit etwas vadosem Wasser, zutage treten, ist daher die Bildung von Mineralquellen gegeben. Aufsteigende Wasser aus dem Profundum können dabei beträchtlich erhöhte Temperatur zeigen.

Zu bemerken ist noch, daß bei der Gesteinsmetamorphose, soweit sie unter erhöhtem Druck vor sich geht, und das ist meistens der Fall, allerlei chemische Prozesse vor sich gehen, die auf eine Verringerung des Molekularvolumens und eine Verdichtung des Gesteines hinzielen. Zu diesen Prozessen gehört die Umwandlung von wasserhaltigen Silikaten in wasserfreie, wobei beträchtliche Mengen von Hydratwasser frei werden, die ihrer Natur nach gesättigte Lösungen darstellen. Auch hierin liegt eine Möglichkeit zur Bildung mineralisierter Lösungen, die in weiterem Sinne nicht als juvenil zu bezeichnen sind, sondern die man als resurgent ansehen kann, da in den meisten Fällen das Hydratwasser in früheren Zeiten bei Verwitterungsvorgängen (im weiteren Sinne) aus der Atmosphäre in das Silikatmolekül eingetreten ist.

Wir sehen also, daß wir bei der Einteilung der Mineralquellen nicht mit Beziehungen zum Magma, nicht mit der Unterteilung in plutonische und vulkanische, perimagmatische und apomagmatische Quellen auskommen und in diesem Sinne gehörten die Mineralquellen zum größten Teil eigentlich nicht in das Kapitel über magmatische Exhalationen, andererseits ist ein guter Teil der Mineralquellen unzweifelhaft vulkanisch oder tiefenmagmatisch bedingt. Die komplexe Natur jeder einzelnen Quelle macht aber eine Trennung in magmatogene und nicht magmatogene, in juvenile und vadosa im Sinne von E. Sueß¹⁾ unmöglich.

Der Lösungsinhalt der Mineralquellen ist fast immer zu sehr großem Teil dissoziiert, d. h. die einzelnen Stoffe sind darin nicht als Salze, Säuren oder Basen, sondern als Ionen gelöst. Da uns auch die Analyse den Lösungsinhalt nicht als Salz erkennen läßt, weil wir nur die beiden zum Salz gehörigen Ionen einzeln bestimmen können (z. B. den Gehalt an K und an SO_4), so pflegt man in neuerer Zeit die Ionen in Gramm pro Liter oder in Millimol, d. h. Zahl der Milligramm pro Liter dividiert durch das Molekulargewicht des Ions anzugeben.

Für alle Salze, starken Basen und Säuren ist der Dissoziationsgrad sehr hoch. Der Lösungsinhalt einer 5,85%igen Chlornatriumlösung besteht z. B. zu 84,9% aus $\text{Na} + \text{Cl}$ und nur zu 15,1% aus NaCl . Für H_2CO_3 (dissoziiert $\text{H} + \text{HCO}_3$) und für H_2S (dissoziiert $\text{H} + \text{HS}$), ist sie dagegen sehr niedrig,

¹⁾ E. Sueß: Über heiße Quellen. Verh. Ges. D. Naturforscher u. Ärzte Karlsbad 1902 Bd. 1. S. 133.

so daß wir diese beiden Stoffe unbedenklich als undissoziiert, z. B. als H_2CO_3 , oder einfacher als $\text{CO}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$ in Rechnung setzen können.

Der Inhalt der Mineralquellen ist natürlich sowohl nach Art als nach Menge der gelösten Stoffe sehr wechselnd. Das bei weitem überwiegende Kation ist Na. Wir sehen, daß es auch in zweifellos vulkanischen Exhalationen eine große Rolle spielt, es wäre aber falsch, daraus zu schließen, daß es in Mineralquellen meist juvenilen Ursprungs ist. Die Kochsalzquellen (Solquellen) liegen in ihrer weit überwiegenden Zahl in Gebieten, in denen man in der Tiefe Steinsalzlager nachgewiesen hat oder mit viel Wahrscheinlichkeit vermuten darf. Außerdem enthält natürlich jedes auch nicht mineralisierte Grundwasser Na-ionen, da bei der Verwitterung die besonders leicht zersetzlichen Natriumsilikate hydrolysiert werden und das Natrium in Lösung geht. Natürlich gibt es auch Quellen in Vulkangebieten, deren Natriumgehalt als juvenil oder wenigstens als durch juveniles Anion in Lösung gehalten zu betrachten ist, und es gibt auch Quellen, bei denen über die Herkunft des Natriumgehalte noch Dunkelheit herrscht, was besonders dann der Fall ist, wenn trotz Abwesenheit von Salzlagern viel Chlornatrium nachweisbar ist, ein Fall, der z. B. bei den Quellen von Kreuznach vorliegt, die aus dem Rotliegenden entspringen, also aus einem Horizont der tief unter dem ältesten Steinsalzhorizont Deutschlands, dem mittleren Zechstein liegt¹⁾.

Kalium, wenn es in größerer Menge vorkommt, ist in norddeutschen Solen wohl immer auf eine unterirdische Auflösung des Kalisalzlagern im oberen Zechstein zurückzuführen. In anderen Gegenden kann ein nennenswerter Kaligehalt nur aus der Zersetzung kalireicher Gesteine abgeleitet werden. Juveniler Kaligehalt dürfte kaum vorkommen.

Magnesium und Kalzium haben ihren Ursprung meist in der Auflösung von sedimentären Kalk- oder Dolomitschichten. Auch bei ziemlich beträchtlichem Gehalt dieser Kationen sprechen wir noch nicht von „Mineralquellen“, denn Kalzium und Magnesium finden sich in jedem Grundwasser gelöst, welches Kalksedimente durchzieht. Hoher Kalk-Magnesiumgehalt des Wassers verursacht das, was wir als „Härte“ des Grundwassers bezeichnen. Im norddeutschen Flachland mit seinem kalkreichen Geschiebemergel ist die Wasserhärte fast ausschließlich auf Kalkgehalt zurückzuführen, in Gebieten mit reichlichem Dolomitgehalt des Untergrundes (Keuper, oberer alpiner Trias) spielt auch das Magnesium eine bedeutende Rolle. Sehr hart und rein kalkig sind die Wasser, die aus Gipsgebieten entspringen, wobei natürlich der Kalk als Sulfat gelöst ist. Quellen mit hohem Gehalt an Magnesiumsulfat rechnet man im allgemeinen schon zu den Mineralquellen (Bittersalzquellen). Gerade diese sind aber, wie die Bitterwasser Ungarns, reine oberflächennahe Verwitterungslösungen.

¹⁾ Vgl. hierzu Keßler. Ztschr. f. prakt. Geologie 1927 S. 38.

Eisen und Mangan kommen in allen Mineralquellen sehr häufig vor. In vielen Fällen verraten uns sogar die grellgefärbten Absätze von Eisenhydroxyd die Anwesenheit der Mineralquellen. Das Eisen kann z. T. juvenil sein, meist wird es aber auch in Quellen mit juvenilem Anion durch Auslaugung des Nebengesteines in das Quellwasser gekommen sein. Der Eisengehalt kann aus der Zersetzung von eisenreichen Silikaten, aus der Zersetzung von Schwefelkies, aus der Auflösung von Eisenkarbonat oder aus der Wiederauflösung von älterem Limonitabsätzen stammen. Beträchtlicher Mangan-gehalt ist immer als rein vados anzusehen. Er ist im Grundwasser ein außerordentlich ungern gesehener Gast.

Lithium, Strontium und Barium finden sich in sehr geringer Menge in vielen Mineralwässern. Ersteres, auf dessen Gegenwart man medizinisch sehr hohen Wert legt, ist wohl meist als juvenil aufzufassen, vom Barium gilt dies vielleicht in einigen wenigen Fällen, Strontium dürfte stets durch Löslichkeitsdifferenzen zwischen den isomorphen Kalzium-, Barium- und Strontiumsalzen erst im vadosen oder profunden Gebiet relativ angereichert sein.

Ammoniak findet sich in vielen Mineralquellen. In über 90% der Fälle stammt es aus Fäulnisprozessen organischer Stoffe, die in der Nähe des Quellaustrittes liegen und wird daher allgemein als Beweis für Mängel des Quellwassers in hygienischer Beziehung angesehen. Es findet sich aber auch in Quellen, die aus Braunkohlen austreten und kann sich sogar, wie wir S. 200 sahen, durch vulkanische Prozesse bilden. In Solchen Fällen sind sind natürlich auch stark ammoniakalische Wässer hygienisch einwandfrei. Gehalte an selteneren Schwermetallen (außer Eisen und Mangan) lassen sich meist nur in den Quellabsätzen nachweisen und sind auch hier nur selten feststellbar. (Sulphurbanks, Steamboat Springs, Plombières.)

Das wichtigste Anion ist bei weitem die Kohlensäure. Sie stammt bisweilen aus der Atmosphäre, indem sie in den Niederschlägen absorbiert wird und mit diesen ins Grundwasser gerät. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, daß größere Kohlensäuregehalte irgendwelcher Mineralquellen auf diese Weise zu erklären sind, denn das feinverteilte CO_2 haltige Regenwasser wird beim Niedersinken durch die Verwitterungszone seinen CO_2 gehalt sehr schnell zur Bildung von Karbonaten oder zur Bildung von Bikarbonat (Lösung schon vorhandener Karbonate) verbrauchen. Eine andere Möglichkeit der Bildung kohlensäurehaltiger Quellen ist die Zersetzung von Karbonaten durch freie Schwefelsäure, die sich bei der Oxydation großer Schwefelkieslager oder Schwefellager gebildet hat. Auf diese Weise mag manche kohlensäurehaltige Quelle in Gebieten ungestörter Sedimentabsätze zu erklären sein. Die Erfahrung lehrt aber, daß $\frac{9}{10}$ aller kohlensäurehaltenden Quellen und zwar gerade die bedeutendsten an vulkanische Gebiete geknüpft sind, und daß daher fast alle der Erde als Gas oder als kohlensaures Wasser ent-

strömende Kohlensäure vulkanischen Ursprungs ist. Freilich ist nicht alle vulkanische Kohlensäure in strengem Sinne juvenil, denn unter der Wirkung sehr heißer magmatischer Exhalationen in der Tiefe wandeln sich Karbonate mit freier Kieselsäure in Silikate um, und die Kohlensäure wird frei. Auf diese Weise mag ein beträchtlicher Bruchteil der vulkanischen Kohlensäureaushauchungen, die man dann als „vulkanisch-resurgent“ bezeichnen könnte, zu erklären sein.

Chlor ist ein weiteres sehr verbreitetes Anion der Mineralquellen. Wir sahen, daß Vulkanaushauchungen beträchtliche Mengen von Chlor und Chlorwasserstoff enthalten können, aber nur in den seltensten Fällen werden wohl die Chlorionen der Mineralquellen unmittelbar aus vulkanischer Aushauchung stammen. Stets setzen sie sich sehr schnell in Chloride um, diese gehen in Lösung und erreichen den Quellaustritt erst nach längerem unterirdischem Wege. In den meisten Fällen sind sogar die an Chlor-ionen reichen Mineralquellen (Solquellen) durch Auslaugung fossiler Salzabsätze zu erklären. Das Chlor in ihnen ist dann in geologisch sehr alten Zeiten aus dem Magma emaniert, hat sich durch Zersetzung von Silikaten in Chloriden gebunden, wurde durch Oberflächenwasser dem Ozean zugeführt, in abgetrennten Ozeanbecken kristallisierten die Chloride aus, wurden als Salzlager zwischen Sedimente eingebettet und treten jetzt durch Auslaugungsvorgänge wieder an die Oberfläche. Brom, dem man besondere Heilkraft zuschreibt, kommt in nachweisbaren Mengen nur unter besonderen Umständen (fraktionierte Wiederauflösung) in solchen aus Salzlagern entstandenen Solquellen vor. Jod findet man nur in Quellen, die aus Gesteinen mit hohem Gehalt an organischen Stoffen austreten, z. B. in manchen Quellen der Posidonienschiefer oder der Kulmkieselschiefer (Ronnenburg). Es dürfte stets aus einem Gehalt an organischen Stoffen stammen.

Schwefelsäure ist ein weiteres sehr verbreitetes Anion. Wir hatten gesehen, daß in den vulkanischen Exhalationen nur ausnahmsweise SO_2 zu SO_3 oxydiert wird. Die meiste Schwefelsäure entsteht im Verwitterungsgebiet aus der Zersetzung von Sulfiden. Wie alle Verwitterungslösungen bilden auch die Sulfatlösungen nur ausnahmsweise Quellen so konzentrierter Art und so bedeutender Wasserschüttung, daß wir sie als Mineralquellen bezeichnen können. Sulfatische Verwitterungslösungen sind vor allem die Bitterwasser Ungarns und die aus der Oxydationszone der arsenkiesreichen Gänge von Cinque Valli ausfließenden Mineralwasser von Levico. Die meisten Quellen mit reichlichem SO_4 -anion sind aufzufassen als Wiederauflösungen mariner oder in selteneren Fällen lakustrer Sulfatablagerungen. Gipslager sowie Kieserit-, Polyhalit- usw.-lager sind die hauptsächlichsten Lieferanten der SO_4 -ionen in Mineralquellen. Schwefelwasserstoffquellen sind recht häufig. In ihnen dürfte in manchen Fällen das H_2S postvulkanischen, also juvenilen Ursprungs sein. Noch viel häufiger aber stammt der Schwefel-

wasserstoff aus der Reduktion von Sulfaten, die fast überall eintritt, wo Sulfate mit größeren Mengen organische Stoffe längere Zeit in Berührung sind. Oft macht der Vorgang nicht bei der Bildung von Schwefelwasserstoff halt, sondern es entsteht elementarer Schwefel (z. B. nesterförmig in Gipslagern¹⁾). Die Schwefelwasserstoffaushauchungen in stagnierenden Wassern, die meist unter der Verwitterung organischer Lebewesen erzeugt werden, gehören nicht hierher, da sie wohl niemals zur Bildung von Mineralquellen Anlaß geben.

Kieselsäureanion findet sich nur in sehr heißen Quellen und dürfte stets vulkanischen Ursprungs sein, öfters allerdings der Hydrolyse der Silikate durch sehr stark überhitztes Wasser, als der Emanation von Restlösungen aus den Silkatmagmen seinen Ursprung verdanken. Die Kieselsinterabsätze der Geisir des Yellowstone-Parkes und Islands beweisen uns, welche hohe Konzentration von HSiO_3 -ionen in heißen Quellen vorhanden sein kann.

Phosphorsäure ist in den Mineralquellen stets nur in geringer Menge zugegen. Sie dürfte niemals juvenil sein, denn wir sehen, daß die magmatischen Restlösungen ihren Gehalt an Phosphat schon in sehr frühem Stadium, meist schon im Pegmatitstadium ausscheiden. In den vulkanischen Fumarolen findet man Phosphorsäure nur in besonderen seltenen Zufällen. Alle Phosphorsäure in Mineralquellen stammt daher aus der Zersetzung schon vorhandener Phosphate (in 99% der Fälle Kalziumphosphat) durch kohlen säurehaltige oder seltener schwefelsäurehaltige Wässer. Sowohl magmatogene Apatitlager als sedimentogene Phosphoritlager, sowohl feinverteilter Apatit in kristallinen Gesteinen als diffus oder in einzelnen Konkretionen verteilter Phosphorit in Sedimenten kann einen geringen Phosphorgehalt von Mineralquellen verursachen.

Arsensäure ist in Mineralquellen sehr selten, aber meist von großer medizinischer Bedeutung. Wir erwähnten schon die aus der Oxydationszone einer Erzlagerstätte austretenden Quellen von Levico, die einen beträchtlichen Arsengehalt haben, ähnliches gilt von der kleinen Julianaquelle bei Kupferberg in Schlesien.

Borsäuregehalt findet sich meist nur in rein vulkanischen Thermen und ist hier sicher juvenil. Geringe Borsäuregehalte anderer Quellen können aus der Zersetzung von Turmalin erklärt werden, der natürlich seinerseits wieder ein Produkt magmatischer Restlösungen ist.

b) Klassifikation der Mineralquellen.

Die übliche Einteilung der Mineralquellen ist nicht genetisch, sondern rein chemisch, denn die komplexe Natur jeder einzelnen Quelle läßt eine streng genetische Klassifikation nicht zu. Einzelne der Gruppen sind indessen auch genetisch einigermaßen einheitlich.

¹⁾ G. Berg: Zur Bildung von Schwefel in Gips. Ztschr. f. prakt. Geol.

Außer den einfachen kalten Quellen unterscheidet man:

Einfache warme Quellen. Sie sind von erhöhter Temperatur und arm an Mineralstoffen, oft indessen beträchtlich radioaktiv. Man rechnet zu ihnen solche mit weniger als je 0,1 Gewichtsprozent Kohlensäure und gelöste feste Bestandteile. Die Temperaturen sind selten sehr hoch, z. B. Warmbrunn 43°, Wildbad 39,5°, Schlangenbad 31°.

Einfache Säuerlinge sind solche mit mehr als 0,1% CO₂, aber weniger als 0,1% festen Bestandteilen. Die letzteren bestehen oft zum größten Teil aus Eisen und werden dann (nach den strengen Regeln der Klassifikation mit Unrecht) als „Eisenquellen“ bezeichnet. Sie sind außerordentlich verbreitet.

Erdige Säuerlinge enthalten mehr als 0,1% CO₂ und mehr als 0,1% feste Bestandteile, welche letztere in überwiegendem Maße aus Kalzium- und Magnesium-Hydrokarbonat bestehen (z. B. Malmedy, Selters, Wildungen).

Alkalische Quellen mehr als 0,1% feste Bestandteile unter, denen die Alkalkationen vorwiegen. Nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Kochen reagieren sie alkalisch. Man unterscheidet im einzelnen noch

Alkalische Säuerlinge mit mehr als 0,1% CO₂.

Alkalisch-muriatische mit beträchtlichem Chlorionengehalt.

Alkalisch-salinische mit beträchtlichem Sulfationengehalt.

Beispiele alkalischer Quellen aus Deutschland sind Apollinaris, Ems, Fachingen, Namedy, Neuenahr, Salzbrunn.

Kochsalzquellen (muriatische Quellen) sind solche mit mehr als 0,1% festen Bestandteilen, unter denen als Anion Chlor, als Kation Natrium stark überwiegen. Übersteigt der Gehalt an Chlor + Natrium mehr als 1,5%, so spricht man von Solquellen. Ist neben dem Salz mehr als 0,1% CO₂ im Wasser enthalten, so nennt man die Quelle einen

Kochsalzsäuerling. Ist neben Chlor viel SO₄ vorhanden, so spricht man von sulfatischen Kochsalzquellen, ist neben Natrium viel Kalzium (zugleich mit Hydrokarbonat-ion) vorhanden, von erdigen Kochsalzquellen. Zu den Kochsalzquellen gehören fast alle Mineralquellen des nördlichen und südlichen Harzvorlandes, jedoch auch Kreuznach, Wiesbaden, Soden am Taunus und Kissingen. Natürlich auch Reichenhall.

Bitterquellen nennt man solche, in den unter den Anionen SO₄ eine starke Rolle spielt und bei denen nach Entfernung der Kohlensäure keine basische Reaktion eintritt (vgl. alkalische Quellen). Es ist nicht nötig, daß die SO₄-ionen die Cl-ionen überwiegen. Der bezeichnende Geschmack und die Wirkung der Bitterquelle tritt auch neben vorwaltendem Kochsalz noch in Erscheinung. Beispiele in Deutschland sind Boll in Baden, Lippspringe u. a. m.

Eisenquellen, nennt man bereits solche mit mehr als 0,001% Ferri- oder Ferro-ionen im Wasser, da schon bei so geringer Verdünnung der eigen-

tümliche tintenartige Eisengeschmack meist deutlich zu spüren ist. Ist das vorwaltende Anion SO_4 , würde also beim Eindampfen Eisensulfat entstehen, so spricht man von Vitriolquellen, ist das vorwaltende Anion HCO_3 , würde also beim Eindampfen (unter Luftabschluß) Eisenkarbonat entstehen, so spricht man von Eisenkarbonatquellen (auch Stahlquellen genannt). Überschreitet der Gehalt an freier Kohlensäure 0,1%, so ist die Quelle als Eisensäuerling zu bezeichnen. Beispiele in Deutschland sind Alexandersbad, Flinsberg, Kudowa, Liebenstein, Pyrmont.

Schwefelquellen enthalten Hydrosulfid-ionen und meist auch freien Schwefelwasserstoff. Nach dem sonstigen Salzgehalt unterscheidet man reine, muriatische, alkalische, erdige Schwefelquellen und Schwefel-Bittersalzquellen. Das wichtigste deutsche Beispiel ist Aachen.

Vierter Teil.

Die Verwitterung.

Einleitung.

Im äußeren Mantel der Erdrinde unterliegen die Gesteine der Zerstörung beziehungsweise Umsetzung ihrer Bestandteile in mehr oder minder erheblichem Maße und mit wechselnder Geschwindigkeit.

Am augenfälligsten ist diejenige Art dieser Zersetzung, die unmittelbar an der Erdoberfläche, an der Grenzfläche zwischen Atmosphäre und Lithosphäre, vor sich geht; sie schreitet nach menschlichen Begriffen am schnellsten fort und zerstört die Gesteine am gründlichsten; wir sind gewöhnt, die hierher gehörenden mannigfaltigen Vorgänge als „Verwitterung“ im engeren Sinne zusammenzufassen.

Unterhalb der Oberfläche findet sich in den Poren und Klüften der Gesteine in der äußersten Zone der Erde das Grundwasser, das im wesentlichen dem aus der Atmosphäre niedergefallenen Regen entstammt. Die obere Grenze dieses Grundwassers, der Grundwasserspiegel, wird zweckmäßig als eine annähernde Grenzlinie angesehen; oberhalb desselben liegt die Zone der Verwitterung, unterhalb derselben folgt die Zone der Ausfällung und Anreicherung.¹⁾

In der oberen Zone findet vorwiegend physikalischer Zerfall, Lösung und Auslaugung statt, untergeordnet Ausfällung, und zwar meist in Gegenwart von Luftsauerstoff. In der Ausfällungszone, in die freier Luftsauerstoff nicht mehr gelangen kann, findet vorwiegend Ausfällung der in der oberen Zone gelösten Bestandteile, daneben aber auch Lösung und Transport von gewissen Bestandteilen (Lateralsekretion im weiteren Sinne) statt.

Die Ausfällung beginnt im allgemeinen, sobald der freie Sauerstoff verbraucht ist und wenn dies bei gewissen Reaktionen schon oberhalb des Grundwassers eintritt, so beginnt die Zementation schon oberhalb des Grundwasserspiegels.

Es erscheint also zweckmäßig, die Vorgänge in der Ausfällungszone und die chemische Tätigkeit des Grundwassers im Anschluß an die Verwitterung im eigentlichen Sinne zu besprechen (Tiefenverwitterung).

¹⁾ C. R. van Hise, Treatise on metamorphism. U. S. Geol. Surv. 1904, Mon. 47, S. 162.

Zweierlei Kräfte sind es, die der Verwitterung für ihren Angriff auf die Gesteine zur Verfügung stehen: physikalische und chemische Kräfte. Beide Verwitterungsarten gehen im allgemeinen Hand in Hand und es hängt im wesentlichen von den klimatischen Bedingungen eines Gebietes ab, welche von beiden Arten den Vorrang hat. Das Klima ist also ausschlaggebend und wenn es sich im Lauf geologischer Perioden in einem Gebiete ändert, so können die Gesteine dieses Gebietes von wechselnden Verwitterungsvorgängen nach einander angegriffen werden.

Die Wege, welche die Verwitterung einzuschlagen pflegt, sind in vielen Beziehungen verhältnismäßig gut erforscht und die Literatur ist daher außerordentlich umfangreich, insbesondere in dem als Bodenkunde bezeichneten Gebiet.

Physikalische Verwitterung.

Die physikalische Verwitterung zielt auf den Zerfall des festen Gesteins in kleinere bis kleinste Bestandteile ab, ohne diese Bestandteile selbst in ihrer chemischen Zusammensetzung zu verändern; wir finden sie auf der Erdoberfläche überall, jedoch überall in verschiedenem Maße.

Sie arbeitet durch diese Zerkleinerung der chemischen Verwitterung gewissermaßen vor, da sie auf alle Weise neue Angriffsflächen für die chemische Verwitterung schafft.

Sie ist nicht, wie die chemische Verwitterung an gewisse Temperaturgrenzen gebunden und sie verfügt über Faktoren, die von der Anwesenheit flüssigen Wassers unabhängig sind; sie kann daher bei allen in der Atmosphäre vorkommenden Temperaturen zustande kommen.

Die physikalische Verwitterung tritt gegenüber der chemischen um so mehr in den Vordergrund, je weniger das flüssige Wasser für chemische Arbeit in Anspruch genommen werden kann, und je größeren Temperaturextremen das Gebiet unterworfen ist. Umgekehrt tritt bei reichlichen Niederschlägen — namentlich in flüssiger Form — die chemische Zerstörung der Gesteine mehr in den Vordergrund, obgleich die physikalische ebenfalls vorhanden ist.

Die Vorgänge der physikalischen Verwitterung haben mancherlei Ursachen, bei denen aber das ausschlaggebende Agens immer ein Bewegungsvorgang ist, der die Lockerung einzelner Gesteinsbestandteile aus ihrem Verband zu veranlassen bestrebt ist, und nach der Art dieser Bewegung lassen sich zwei Gruppen unterscheiden:

1. solche, bei denen die Bewegung innerhalb des festen Gesteins selbst vor sich geht (endokinetische); dahin gehört die Volumenschwankung der Gesteinsbestandteile durch den Einfluß von atmosphärischer Wärme und Kälte; ferner die Volumenzunahme gewisser Bestandteile bei der Hydratbildung.

2. Dem gegenüber steht die Auflockerung durch fremde Agenzien (exokinetische), ein Vorgang, der also nicht im Gestein selbst begründet ist, sondern mit fremden Agenzien wirkt; diese Vorgänge gliedern sich weiterhin von selbst in zwei Untergruppen, nämlich einmal Sprengwirkungen, wie sie der Frost, Pflanzen und die Kapillarwirkung des Wassers hervorbringen, und zweitens Stoß- und Schleifwirkungen, die durch die Bewegung von Wasser, Eis, und Wind veranlaßt werden.

Wir können also folgende Hauptgruppen der physikalischen Verwitterung unterscheiden:

Endokinetische Verwitterungsvorgänge:

Trockene Verwitterung (Insolation).

Volumenzunahme bei Hydratbildung.

Exokinetische Verwitterungsvorgänge:

Sprengwirkungen:

Kapillarwirkung des Wassers,

Frostverwitterung (Sprengwirkung des Eises).

Sprengung durch Pflanzenwurzeln.

Lockerung durch Wasseraufnahme hygroskopischer Salze.

Schleif- und Stoßwirkungen:

Wasser, Eis, Wind. Diese Wirkungen sind von verschiedenen Faktoren abhängig.

Endokinetische Vorgänge.

1. Trockene Verwitterung.

a) Physikalische Grundlagen.

Die Gesteine, die die Erdrinde aufbauen, sind zusammengesetzt aus zahllosen Mineralindividuen, die meist regellos und mehr oder weniger fest miteinander verbunden sind; bei den Eruptivgesteinen sind es fast stets solche mehrerer Mineralarten, Sedimentgesteine dagegen bestehen häufig vorwiegend aus Individuen einer einzigen Mineralart, die ebenfalls meist regellos gegeneinander orientiert sind.

Gelangen die Gesteine an die Erdoberfläche, so teilen sich ihnen die Temperaturschwankungen der Atmosphäre mit und bewirken in ihnen Ausdehnung und Zusammenziehung, d. h. also Schwankungen des Volumens.

Nun sind die Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen gesteinsbildenden Mineralspezies zwar sehr gering, aber doch im Vergleich miteinander recht verschieden, wie die folgenden Beispiele zeigen. Diese sind entnommen den

sehr ausführlichen und kritischen Zusammenstellungen von K. Schulz¹⁾ und den Tabellen von Landolt-Börnstein²⁾.

Linearer Ausdehnungskoeffizient β

	Temperatur	β	Beobachter
Quarz			
Achse	—191° bis —16° C	0,00000516	C. L. Lindemann, Phys. Zeitschr. 1912 Bd. 13 S. 737.
Achse	—191° bis —17° C	0,00001043	
Achse	+ 20° C	0,000007469	K. F. Lindman, Acta Soc. Fenn. 1916, Bd. 46, Nr. 5.
Achse	+ 20° C	0,00001375	
Marmor (Carrara)	+14° bis —21° C	0,0000047	Grüneisen u. Giebe, Zeitschr. f. Instrumentenkund- 1912, Bd. 32, S. 161.
Marmor	+20° bis —200° C	0,0000016 b.	W. H. Sounder u. P. Hid- nert, Sci. Papers Bureau of Standards 1919, Bd. 15 S. 387.
Mittel aus 40 versch. Prob.		0,0000196	
Gips	—12° bis +25° C	0,000025	K. E. Guthe, Ann. d. Physik 1906, Bd. 21, S. 913.
Pyrit	—25° bis +18° C	0,00000843	Valentiner u. Wallat, Ann. d. Phys. 1915, Bd. 46, S. 837.
Pyrit	+ 40° C	0,000009075	Fizeau, Compt. rend. 1868, Bd. 66, S. 1005, 1072.
Flußspat	+ 40° C	0,000019115	a. a. O.

Zum Vergleich:

Eisen	+ 40° C	0,0000121	Fizeau, C. rend. 1869, Bd. 68, S. 1125.
Kupfer	+ 50° C	0,00001698	

Eis siehe S. 000.

Ferner seien einige kubischen Ausdehnungskoeffizienten beigelegt:

Quarz (Bergkristall)	0,000042	H. Kopp, Poggend. Ann. d. Phys. 1852, Bd. 81 S. 1 und Bd. 86, S. 155.
Orthoklas	0,000026	
Kalkspat	0,000018	
Pyrit	0,000034	

Wie aus diesen Beispielen hervorgeht, sind zwar die Ausdehnungskoeffizienten recht klein, die Auswirkung wird aber in Gebieten mit großen täglichen

¹⁾ K. Schulz. in Fortschr. d. Mineralogie 1914, Bd. 4, S. 337—384; 1916, Bd. 5, S. 293—324; 1920, Bd. 6, S. 137—206; 1922, Bd. 7, S. 327—426.

²⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. 1923.

Temperaturschwankungen und an Gesteinsflächen, die der unmittelbaren Sonnenbestrahlung (Insolation) ausgesetzt sind, erheblich verstärkt.

Die Zusammenstellung von K. Schulz zeigt übrigens, daß trotz der großen Anzahl der bisher vorliegenden Arbeiten die Messungen an den gesteinsbildenden Mineralien nicht eben zahlreich sind und daß die Daten für eine ganze Reihe von Mineralien noch fehlen.

Die amorphen und die regulären Mineralien dehnen sich theoretisch in allen Richtungen des Raumes gleichmäßig aus. Die übrigen haben in den Richtungen der verschiedenartigen Achsen auch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten, die unter Umständen wesentlich von einander abweichen können und die Folge der ungleichen Ausdehnung ist die Änderung der Flächenwinkel der Kristalle. Die oben mitgeteilten Ausdehnungskoeffizienten beziehen sich in diesem Fall auf die Hauptachse, soweit nichts anderes angegeben.

Es gibt aber eine Reihe von Mineralien, die sich beim Erwärmen nicht in allen Richtungen ausdehnen; ihr bekanntestes Beispiel ist der Kalkspat; dieser dehnt sich zwar in der Richtung der c-Achse beim Erwärmen aus, in Richtung der a-Achse jedoch zieht er sich zusammen, eine Beobachtung, die bereits Mitscherlich gemacht hat (Pogg. Ann. 1827, Bd. 10, S. 137); und zwar beträgt beim isländischen Doppelspat der lineare Ausdehnungskoeffizient nach den genauen Messungen von R. Benoît¹⁾

parallel zur Hauptachse bei 20°	+ 0,000 025 61
senkrecht zur Hauptachse bei 20°	— 0,000 005 523

Im Gegensatz dazu zeigen übrigens Dolomit, Magnesit und Spateisen die dem gleichen Kristallsystem, z. T. der gleichen Symmetriegruppe angehören, beim Erwärmen in allen Richtungen Ausdehnung²⁾.

Das Eindringen der Temperaturunterschiede in ein Gestein ist abhängig von der spezifischen Wärme³⁾ und der Wärmeleitfähigkeit⁴⁾ des Gesteins.

Im folgenden sind die Angaben für die wichtigeren gesteinsbildenden Mineralien zusammengestellt:

¹⁾ R. Benoît, Trav. et mém. Bur. Int. 1888, Bd. 6, S. 1. Journ. de physique 1889 Bd. 8, S. 253.

²⁾ Vgl. Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie, Leipzig 1891.

³⁾ Die spezifische Wärme oder Wärmekapazität bezeichnet diejenige Anzahl von Grammkalorien, die erforderlich ist, um die Temperatur eines Grammes einer Substanz um 1° C zu erhöhen; dabei wird die Erwärmung von 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° gleich 1 gesetzt.

⁴⁾ Die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet die Anzahl von Grammkalorien, die in einer Sekunde durch ein cm² einer 1 cm dicken Schicht eines Gesteins hindurchbefördert wird, deren Temperaturunterschied auf beiden Seiten 1° C beträgt.

1. Spezifische Wärme c gesteinsbildender Mineralien:¹⁾

	Temp.	c	Beobachter
Quarz	17° bis 99° C	0,1887	Magnus, Ann. d. Phys. 1910 Bd. 31, S. 597.
Quarz	0° bis 100°	0,1867	W.P. White, Amer. Journ. of Sci. 1919, Bd. 47, S. 1. R. Ulrich, Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikultur- physik 1894, Bd. 17, S. 1. P. E. Oeberg, Oeversigt Kgl. Veetensk. Akad. För- handl. 1885, Bd. 42, Nr. 8. O. Hengstenberg, Diss. Breslau 1920. W.P. White, Amer. Journ. Sci. 1909 Bd. 28, S. 334. W.P. White, Amer. Journ Sci. 1919, Bd. 47, S. 1.
Amphibol	0° bis 100°	0,2033	
Augit	20° bis 98°	0,1931	
Biotit	20° bis 98°	0,2080	
Orthoklas	15° bis 99°	0,1877	
Pyrit	0° bis 100°	0,1284	
Albit	0° bis 100°	0,1948	
Anorthit	0° bis 100°	0,1902	
Wasser	0°	1,0070	
Wasser	15°	1,0000	

2. Wärmeleitung λ einzelner Mineralien

		λ in	kal.	Beobachter
		cm sec. Grad		
Quarz	Temp.	λ		
Achse	0° C	0,0325	}	A. Eucken, Ann. d. Phys. 1911, Bd. 34, S. 185 ff.
	100°	0,0215		
⊥ Achse	0°	0,0173		
	100°	0,0133		
Feldspat (ohne nähere Angabe)	—	0,0058		H. F. Weber bei Maurer, Meteorol. Zeitschr. 1911, Bd. 28, S. 79.
Glimmer (ohne nähere Angabe)	41,3°	0,000246		Symons u. Walker, Journ. Inst. Electr. Engin 1912, Bd. 48, S. 674, 682.
Kalkspat	0°	0,01026	}	A. Eucken, a. a. O.
⊥ Achse	101°	0,00832		
Asbest				
gezupft sp. G. 0,383	100°	0,000284		H. Groeber, Zs. V. d. Ing. 1910, Bd. 54, S. 1319.

¹⁾ Vgl. auch K. Schulz, Fortsch. d. Min. 1912. Bd. 2, S. 259—304; 1913, Bd. 3, S. 273—320.

	λ in	kal.	Beobachter
		cm sec. Grad	
	Temp.	λ	
Schnee			
Sp. G. 0,05		0,000017	Abels, Wilds. Rep. f. Met.
Sp. G. 0,45		0,00137	1892/93, Bd. 16, Nr. 1
Wasser	4,1°	0.129	R. Wachsmuth. Wiedem.
			Ann. 1893. Bd. 48. S. 158.
			Jäger u. Disselhorst,
Luft	10°	0,000054	Wiss. Abh. Phys. T. Reichs-
			anst. 1900, Bd. 3, S. 269.

3. Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen.

	λ	Beobachter
Granit, Schwarzwald	0,0075	G. Stadler, Phil. Diss.
Baveno	0,0097	Bern 1889.
		R. Weber, Arch. sci. phys.
Basalt, Mittelrhein	0,00317	et nat. 1895, Bd. 33, S.
		590.
Gneis, parallel z. { Paragneis	0,00430	Koenigsberger u. Mühl-
Schieferung { Orthogneis	0,00508	
		berg, N. Jahrb. 1911.
		B — Bd. 31, S. 107.
Kalkstein Schichtung	0,00482	Koenigsberger u. Mühl-
		berg, a. a. O.
Sandsteine	0,0024 bis	H. Hecht, Ann. d. Phys.
	0,0050	1904, Bd. 14, S. 1008.
Flußsand, ganz trocken	0,000778	H. Gröber, Zs. V. d. Ing.
Flußsand, normal feucht	0,00269	1910, Bd. 54, S. 1319.

zum Vergleich:

Kupfer (Zimmertemperatur)	0,94
Eichenholz Faser	0,000 834
⊥ Faser	0,000 50

Die Mineralien und Gesteine sind also im ganzen als schlechte Wärmeleiter zu bezeichnen. Mineralien mit deutlicher Spaltbarkeit können daher durch Temperaturschwankungen deutliche Spalttrisse erhalten wie Feldspäte, Hornblenden usw.; aber auch andere, z. B. Quarz werden durch ungleichmäßige Erwärmung von feinen Sprüngen durchsetzt. Die Wärme pflanzt sich nur langsam ins Innere der Gesteine fort, der von ihr zurückgelegte Weg beträgt im Durchschnitt etwa 3 cm in der Stunde, und zwar bei richtungslos körnigen

Gesteinen nach allen Seiten annähernd gleichmäßig, bei schiefriigen Gesteinen schneller in der Richtung parallel zur Schieferung als senkrecht dazu. Wechselt die Temperatur der das Gestein berührenden Luft verhältnismäßig schnell, so kann das Gestein diesem Wechsel nur verhältnismäßig langsam nachkommen. Bei Sonnenbestrahlung z. B. muß ein Temperaturgefälle entstehen von der Oberfläche des Gesteins nach seinem Innern hin, bei der Abkühlung während der Nacht oder in Schattenstellung ein solches von innen nach außen. Die stärksten Temperaturschwankungen gehen vor sich in der äußersten Rinde des Gesteins, nach dem Innern hin nehmen sie bald merklich ab und in verhältnismäßig geringer Tiefe folgt eine Grenzfläche, über die hinaus die täglichen Temperaturschwankungen in meßbaren Beträgen nicht mehr nachzuweisen sind, sie bleiben also auf eine verhältnismäßig geringmächtige äußere Schale beschränkt.

In dieser äußeren Schale oder Zone muß sich also entsprechend den Schwankungen der Außentemperatur das Volumen der Gesteinskomponenten ändern und zwar ist stets die Volumenänderung auf der Außenseite der Zone größer als weiter im Innern, und bei den aus mehreren Komponenten zusammen gesetzten Gesteinen nehmen die dunklen Mineralien leichter Wärme auf als die hellen und geben sie auch leichter wieder ab; wenn die einzelnen Bestandteile fest genug mit einander verwachsen sind, wie das zunächst meist der Fall ist, so wird durch die Spannungsdifferenzen infolge ungleicher Ausdehnung der eigenen Bestandteile diese äußere Zone ungleichmäßig von den Volumenschwankungen betroffen; die Unterschiede können durch Anhäufung gleichartiger oder gleichwertiger Mineralindividuen an einer Stelle des Gesteins (z. B. basische Schlieren in sauren Eruptivgesteinen) wesentlich verstärkt werden.

Nun können die Differenzen zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten der in einem Gestein miteinander verwachsenen verschiedenen Mineralien sowie die regellose gegenseitige Orientierung der einzelnen Individuen in den monomineralischen Gesteinen bewirken, daß nach längerer Einwirkung der Temperaturschwankungen sich die einzelnen Mineralkörner aus ihrer gegenseitigen Verwachsung lösen und daß damit die Oberfläche des Gesteins in Sand und Staub zerfällt, sogar die einzelnen Individuen können in mehrere Teile zerspringen. Im allgemeinen tritt solcher grusiger Zerfall an chemisch wenig beeinflussten Gesteinen nur in geringem Ausmaße auf. Sehr oft ist zu beobachten, daß diese Art der Verwitterung nicht nur durch Volumenschwankungen, sondern auch durch gleichzeitig einsetzende chemische Verwitterungsvorgänge bedingt ist.

Im allgemeinen ist der Verband der Mineralindividuen mit einander in den meisten Gesteinen zunächst derartig fest, daß die verschiedene Ausdehnung der einzelnen Körner zunächst in die Erscheinung tritt. Das Gestein ändert seine Volumen meist in größeren Partien.

Im folgenden sind einige Zahlen mitgeteilt, die dem „Annuaire pour l'an 1888, publié par le bureau des longitudes, Paris¹⁾“ entnommen sind.

Linearer Ausdehnungskoeffizient von Gesteinen zwischen
0° und 100°:

Granit, rot	0,000008968
Granit, grau	0,000007894
Marmor (Carrara)	0,000008487
Weißer Kalkstein	0,000002510
Sandstein	0,000011743
„Schiefer“	0,000010376

Die interessanten Versuche von H. Le Chatelier in Compt. rend. 1889, Bd. 108, S. 1046—1049 über die Ausdehnung von Quarz, Sandstein und Chalcedon bleiben hier außer Betracht, da die bei den Versuchen angewandten Temperaturen für unsere Zwecke nicht in Frage kommen.

Ist dem Gestein die Möglichkeit zur Volumenänderung nicht gegeben, sind die einzelnen Gemengteile gezwungen, trotz der Temperaturschwankung, den von ihnen vorher eingenommenen Raum beizubehalten, so müssen im Gestein Spannungen entstehen, die unter Umständen die Elastizitätsgrenze der Gemengteile überschreiten können.

b) Der Einfluß des Klimas.

Die Einwirkung der täglichen und jährlichen Temperaturschwankungen in der Atmosphäre auf die Temperatur in den Gesteinen ist regional wesentlich verschieden, in Gebieten mit häufiger und starker Wolkenbildung anders als in Trockengebieten mit vorwiegend klarem, wolkenlosem Himmel; in Gebieten mit wärmeisolierendem Pflanzenwuchs anders als in vegetationslosen Wüsten.

Die stärksten Wirkungen zeitigt die trockene Verwitterung da, wo die Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht extreme Werte erreichen und wo namentlich durch intensive Sonnenbestrahlung (Insolation) die Gesteine noch weit über die Lufttemperatur in der Mittagszeit hinaus erhitzt werden. Das ist bekanntlich namentlich in den tropischen und subtropischen Wüsten und Halbwüstengebieten der Fall, aber auch sonst an kahlen Felshängen, die ihre Oberfläche ohne schützenden Pflanzenwuchs der Einwirkung der Sonne und der Wärmeentziehung während der Nachtzeit darbieten, also namentlich auch in den Hochgebirgen der gemäßigten Zonen.

Bereits in unseren Breiten kann man im Sommer auf unbewachsenem Boden und auf kahlen Felsen Temperaturen von 40—50° C messen.

Wesentlich höher sind die Bodentemperaturen in den großen Wüstengebieten. So beobachtete Walther²⁾ in Dushak an der afghanischen Grenze mit-

¹⁾ Zitiert nach K. Schulz, Fortschr. d. Min. 1920, Bd. 6, S. 167—168.

²⁾ J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung, 2. Aufl., S. 53.

tags bei einer Lufttemperatur von 39°C eine Bodentemperatur von 71°C .¹⁾ Ähnliche Werte habe ich mehrfach in Zentralafrika und im östlichen Teil der kleinasiatischen Türkei gefunden, während die Nächte sich bis zu Temperaturen zwischen 15 und 20° abkühlten. Es ergaben sich also Temperaturdifferenzen von 50 — 60° innerhalb von 24 Stunden, die sich der Oberfläche des Gesteins mitteilen. Besonders kraß werden diese Unterschiede, wenn in der Regenzeit, namentlich an ihrem Anfang, wenn der Himmel noch vorwiegend klar ist, in den Nachmittagsstunden Gewitterregen auf die erhitzten Gesteine niedergehen. Pechuel-Loesche²⁾ maß sogar einmal in Westafrika eine Bodentemperatur von $84,6^{\circ}$. Ferner maß er die Temperatur des Wassers von plötzlich niedergehenden Gewitterregen, die er zu 21 — 24° im Durchschnitt fand, so daß also hier die plötzliche Abkühlung ebenfalls durchschnittlich 40 — 50° auf der Oberfläche der Gesteine beträgt.

Unmittelbar nach dem Aufhören der Regengüsse beginnen die Niederschläge zu verdunsten, häufig unter Mitwirkung von Wind. Bei diesem Vorgang werden dem Gestein weitere sehr erhebliche Wärmemengen entzogen; beim Verdampfen von Wasser werden nämlich, z. B. bei einer Temperatur von 20° ungefähr 585 Kalorien je 1 g Wasser verbraucht, so daß das Gestein unter Umständen noch erheblich unter die Lufttemperatur abgekühlt werden kann; die beim Verdampfen von Wasser dem Gestein entzogenen Wärmemengen sind also wesentlich größer als die, die dem Gestein beim Schmelzen von Eis oder Schnee entzogen werden, denn für diesen letzten Vorgang werden nur 79,2 Kalorien je Gramm Eis der Unterlage oder der Luft entnommen; die durch die Schmelzwärme des Schnees dem Boden entzogenen Wärmemengen stehen also gegen die durch die Verdampfungswärme des Wassers verbrauchten erheblich zurück.

c) Die Wirkung der trockenen Verwitterung

beruht also lediglich auf Volumenänderung der Gesteine selbst infolge von atmosphärischen Temperaturschwankungen.

Die in der Oberfläche eines Felsens z. B. durch Sonnenbestrahlung hervorgerufenen Spannungen sind ungleich verteilt, da während des Tages immer andere Teile des Gesteins der Sonne ausgesetzt werden; an einer Stelle kann also noch Wärmeaufnahme, an einer anderen bereits Wärmeabgabe stattfinden. In der Nacht unterliegt dann die ganze Gesteinsoberfläche der Abkühlung; von allen diesen Vorgängen wird im wesentlichen nur eine relativ geringmächtige äußere Zone betroffen. Es entstehen Spannungen, die mit der Zeit die Elastizitätsgrenze des Gesteins überschreiten und mehr oder weniger große Teile des Gesteins können abgesprengt werden.

¹⁾ Ausführliche Angaben über Luft- und Bodentemperaturen siehe z. B. bei E. Ramann, Bodenkunde, 3. Aufl. 1911, S. 396 und bei J. Hann, Lehrbuch der Meteorologie, 3. Aufl. 1915, S. 48.

²⁾ Pechuel-Loesche, Westafrikanische Laterite, Das Ausland 1884, S. 425.

Im großen ist die trockene Verwitterung beteiligt an der Wandverwitterung namentlich in tropischen und subtropischen Gebieten mit ausgeprägten langen Trocken- und Regenzeiten, wo besonders durch die großen Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht das Abstürzen der äußeren Wände von Geländesteilstufen bewirkt werden kann¹⁾. Durch ursprüngliche Anlage von Klüften in den Gesteinen wird die Wirkung unterstützt.

Auch im gemäßigten und sogar im nivalen Klima²⁾ tritt die Wandverwitterung an besonders geeigneten Gesteinen, namentlich an flachliegenden Sandsteinen auf; hier aber ist diese Geländeform sicher nicht in erster Linie auf trockene Verwitterung, sondern hauptsächlich auf Spaltenfrost zurückzuführen; die gleiche Wirkung kann also durch verschiedene Kräfte hervorgebracht werden, eine Tatsache, die wir noch oft werden berücksichtigen müssen.

Die niederstürzenden Gesteinsmassen häufen sich am Fuße des Ganges zu Schutthalden³⁾ auf.

Von der Größe der Gesteinsmasse, von der Art des Gesteines und von dem Ausmaß der Temperaturschwankungen hängt die Form und Größe des Zerfalls ab.

Eine der am häufigsten zu beobachtenden Wirkungen ist die Schalenverwitterung (Abschuppung, Desquamation [v. Richthofen]). An der Oberfläche des Gesteins platzen Schalen oder Rinden von wechselnder Dicke ab, namentlich bei gewissen Eruptivgesteinen, z. B. Granit; auch bei massigen Sedimenten, z. B. bei manchen Kalksteinen. Die Abschuppung ist ein, besonders in allen den Gebieten der Welt, die durch längere Trockenzeiten und größere Klimaschwankungen ausgezeichnet sind, massenhaft beobachteter und häufig z. B. aus allen Granitgebieten Afrikas abgebildeter Vorgang, zu dessen Erklärung E. Blanck und S. Passarge⁴⁾ auch die durch chemische Wüstenverwitterung entstehenden hygroskopischen Salze mit heranziehen. Übrigens hat bereits früher J. Walther⁵⁾ für die Abschuppung in Kalkgebieten die

¹⁾ F. Behrend, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1918, S. 156.

²⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala 1912, Bd. 11, S. 242—251.

³⁾ R. Lang (Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 190) hat unter der Bezeichnung „Schwerkraftabwitterung“ den Vorgang des Absturzes, der durch irgend welche Verwitterungsvorgänge gelockerten Gesteinsmassen an genügend steilen Gehängen zusammengefaßt. Auf diese Weise würde der Verwitterungsvorgang in zwei Teile zerlegt, die ursächlich miteinander verbunden sind. Die Ursache des Abstürzens ist die Lockerung des Gesteins durch trockene Verwitterung, Frost, chemische Vorgänge usw.; das Abstürzen der Gesteinsmassen an geeigneten Stellen ist eine Wirkung der Verwitterung, also kein besonderer Verwitterungsvorgang; an ungeeigneten Stellen bleibt das gelockerte Gestein annähernd ungefähr auf seiner primären Lagerstätte liegen und der Verwitterungsvorgang tritt dann unter Umständen weniger in die Erscheinung.

⁴⁾ E. Blanck und S. Passarge, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste, Hamburg 1925, S. 13.

⁵⁾ J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung, 2. Aufl. 1912, S. 135.

gleiche Vermutung ausgesprochen. Aber auch in den gemäßigten Zonen finden sich nicht selten Anzeichen der Schalenverwitterung¹⁾.

Im kleinen finden sich solche Abschuppungsvorgänge, z. B. in den „Napsprünge“ und „Scheibensprünge“ an Kiesel, wie sie J. Walther²⁾ abgebildet hat.

Die von Nördenskjöld³⁾ aus Grönland beschriebenen und abgebildeten Lochbildungen an Eruptivgesteinen sind wahrscheinlich auch z. T. auf Wirkungen der trockenen Verwitterung zurückzuführen.

Die Kernsprünge, durch die oft gewaltige Felsblöcke in zwei oder mehrere Stücke mitten durch gespalten werden, sind zweifellos ebenfalls im wesentlichen Wirkungen der Insolation. Und meist wohl durch plötzliche starke Abkühlung des stark erhitzten Gesteins bedingt; bereits Pechuel-Loesche⁴⁾ hat auf diese Art der Entstehung der Kernsprünge hingewiesen.

Daß aber auch entsprechende Gebilde auf andere Art entstehen können, zeigen die Beobachtungen von Passarge⁵⁾ in einem Steinbruch bei Schellal südlich Assuan. Die dort beobachteten „Wollackembryonen“ des verwitterten Granites scheinen auf kugelige Absonderung bereits während der Erstarrung hinzudeuten. Passarge glaubt, die in diesen Kernen bereits in der Erde vorhandenen Kernsprünge auf Austrocknungsvorgänge innerhalb der Verwitterungszone zurückführen zu können. In der Tat liegen positive Messungen darüber vor, daß auch Granit beim Trocknen an Volumen verliert. (Vgl. S. 236 über das Schwinden von Gesteinen beim Austrocknen.)

Durch die gleichen Vorgänge können schiefrig struierte Gesteine in ein Gewirr von Scherben zerspringen.

Daß übrigens solches Springen und Abplatzen von Schalen nicht nur auf heiße Gebiete beschränkt ist, darauf scheinen auch die bereits lange zurückliegenden Beobachtungen v. Drygalskis⁶⁾ aus Grönland hinzuweisen, wo unter dem Einfluß der sehr intensiven Sonnenbestrahlung die Gesteine außerordentlich stark erwärmt werden, während die Lufttemperatur niedrig bleibt. Es wurden Unterschiede zwischen Luft und Gesteinstemperatur von 20° C gemessen. Infolgedessen erhitzen sich die äußeren Schalen über dem kühlbleibenden Kern derart, daß sie abplatzen; es entsteht also auch hier eine Art Schalenverwitterung.

Interessante Beobachtungen über Verwitterungsvorgänge im trockenen Klima machte Barton⁷⁾ an Baudenkmälern in Ägypten. Er fand den Sockel

¹⁾ Vgl. Walther, Gesetz der Wüstenbildung, 2. Aufl., S. 321.

²⁾ J. Walther, a. a. O., S. 60.

³⁾ A. Nordenskjöld, Geogr. Zeitschr. 1914, S. 522, Taf. 8, Abb. 7 und 12.

⁴⁾ Pechuel-Loesche, Ausland 1884, S. 425.

⁵⁾ E. Blanck und S. Passarge, a. a. O. S. 14, 15.

⁶⁾ E. v. Drygalski, Verh. Ges. f. Erdk. Berlin 1891, S. 457.

⁷⁾ D. C. Barton, Journ. of. Geol. 1916, Bd. 24, S. 382—393.

und den untersten Teil von Statuen häufig mit abblätternden Schuppen bedeckt, während der obere Teil der Figuren, z. B. bereits oberhalb des Knies noch vollständig seine ursprüngliche Politur zeigte. Er errechnete danach den durchschnittlichen Betrag der Verwitterung zu 0,5—1 cm in etwa 5000 Jahren, in einzelnen Fällen konnte er sogar einen Fortschritt von 1 cm in 2000 Jahren nachweisen; in anderen Fällen war gar keine Verwitterung nachzuweisen. Den Grund für dieses verschiedene Verhalten fand er in den verschiedenen klimatischen Bedingungen: in Oberägypten, in der Gegend von Assuan fällt fast kein Regen und sehr wenig Tau; in Giseh dagegen fallen jährlich mehrere leichte Regen und ziemlich viel Tau; daher findet man in Unterägypten eine tiefgehende Vergrusung der Gesteine: die Verwitterung schreitet hier merklich schneller fort als in Oberägypten und dieser Unterschied hängt nach Barton offenbar mit der erheblich höheren Feuchtigkeit zusammen.

E. Blackwelder¹⁾ geht wesentlich weiter; er bestreitet die allgemein übliche Annahme über die starke Sprengwirkung des Temperaturwechsels in den Wüstengebieten überhaupt, und sieht die Ursache der schaligen Abblätterung in dem Druck, beziehungsweise in den Spannungen, welche die auskristallisierenden mineralischen Neubildungen, also die Produkte chemischer Verwitterung, konzentrisch zur Oberfläche oder zu Klüften ausüben. Eindringende Feuchtigkeit bewirkt Verwitterung in den Gesteinen, und soweit nicht Substanz fortgeführt wird, Volumenzunahme, z. B. durch Hydratbildung. Unter der Oberfläche muß die Einwirkung der Feuchtigkeit stärker sein als an der Oberfläche, weil dorthin die austrocknende Sonnenwärme nicht reicht, und auf diese Weise werden Schalen abgesprengt. Als Beweis führt Blackwelder an, daß die schalige Verwitterung im wesentlichen nur bei Silikatgesteinen auftritt, während sie bei Quarziten, Kalksteinen und anderen Gesteinen fehlt, die aus Mineralien bestehen, die der Zersetzung durch Hydrolyse und Hydratbildung nicht unterworfen sind.

Zweifellos dürften solche Vorgänge häufig, und gelegentlich im wesentlichen Maße die schalige Abwitterung unterstützen, aber die Verallgemeinerung dieser Annahme geht sicher ganz erheblich zu weit; die Volumendifferenzen durch Insolation und Abkühlung sind bei den Gesteinen und namentlich den eruptiven so groß, daß man ihre Wirkungen für die Zertrümmerung der Gesteine durchaus nicht unterschätzen darf.

In jedem Fall hat die trockene Verwitterung einen wesentlichsten Anteil an der Zertrümmerung der Gesteine in den ariden Gebieten, und diese Zertrümmerung geht bis zur Bildung von Schutt, Sand und Staub. F. v. Richthofen²⁾ unterschied nach der Bodenbeschaffenheit die folgenden Wüstenformen: Felswüste, Kieswüste, Lehmwüste und Sandwüste und J. Walther³⁾ wies

¹⁾ E. Blackwelder, Journ. of Geol. 1925, Bd. 33, S. 793—806.

²⁾ F. v. Richthofen, Führer für Forschungsreisende, S. 497 und 498.

³⁾ J. Walther, Die Denudation in der Wüste, S. 387.

darauf hin, daß die Felswüste als Embryonaltypus der Wüstenbildung aufzufassen sei, aus dem als Endprodukt der trockenen Verwitterung die Kieswüste hervorgehe, und daß der Boden der Lehm- und Sandwüsten aus den durch Wind und Wasser transportierten feineren Verwitterungsprodukten bestehe.

Die durch Wind und gelegentliche Regengüsse verfrachteten Gesteinsteile überziehen nach Möglichkeit alles anstehende Gestein mit einer ebenen Decke von klastischem Material, aus dem nur noch Klippen und zum Transport ungeeignete grobe Blöcke herausragen, die von der trockenen Verwitterung ebenfalls im Lauf der Zeit eingeebnet werden.

Hat sich über dem festen Gestein eine genügend (z. B. 0,5—1 m) mächtige Decke von Zerfallsprodukten gebildet, so wirkt diese gemeinsam mit der zwischen den festen Teilen enthaltenen Luft wärme- und kälteisolierend und daher schützend auf das Anstehende¹⁾, das also den extremen Temperaturunterschieden nicht mehr ausgesetzt ist; nur die aus dem Verwitterungsschutt und Sand herausragenden Felsen und groben Blöcke unterliegen weiter den Angriffen der trockenen Verwitterung, bis auch sie schließlich der Einebnung anheimfallen.

In ähnlicher Weise wie in warmen ariden Gebieten kann auch in Gebieten mit extrem niedrigen Temperaturen die trockene Kälte durch Kontraktion oberflächliche Risse und Spalten in den Gesteinen erzeugen; das sind also ähnliche Erscheinungen, wie sie bei der Erstarrung eines Eruptivgesteines eintreten. Da aber in diesen Gebieten im allgemeinen der starke und schnelle Temperaturwechsel fehlt, der ja sonst bei der trockenen Verwitterung ausschlaggebend ist, so werden die Wirkungen starker Kältegrade allein meist sehr viel geringer sein und langsamer zur Auswirkung kommen; die tiefen Kältegrade pflegen aber in den polaren Gebieten sehr viel länger gleichmäßig anzuhalten und so wird die endliche Wirkung unter Umständen tiefer in das Gestein eindringen, da das Gestein bei langer gleichmäßiger Kälte bis in relativ große Tiefen abgekühlt werden kann.

2. Volumenzunahme durch Hydratbildung.

Gewisse Bestandteile der Gesteine nehmen im Verlauf der chemischen Verwitterungsvorgänge Wasser ins Molekül auf, ein Vorgang, der mit gewisser Volumenvergrößerung verbunden ist. Hand in Hand mit dieser Volumenvermehrung geht meist starke Lösung und Wegführung anderer Bestandteile durch das Grundwasser, so daß die beiden Arten chemischer Vorgänge in bezug auf die Raumbeanspruchung sich häufig gegenseitig ausgleichen²⁾. Gelegentlich aber reicht die vorhandene Sicker- und Grundwassermenge nicht aus um eine genügende Menge von löslich gemachten Bestandteilen fortzuschaffen, während

¹⁾ Vgl. die Wärmeleitfähigkeit für trockenen Sand, S. 227.

²⁾ W. Lindgren, Journ. of Geol. 1918, Bd. 26, S. 542—554.

andere Bestandteile Wasser aufgenommen haben. Dann kann unter Umständen das ganze Gestein sein Volumen vergrößern, oder wenn das aus irgend einem Grunde nicht möglich ist, bzw. die Zersetzung noch nicht weit genug fortgeschritten ist, so können Spannungen im Gesteinskörper entstehen, die sich bei passender Gelegenheit auslösen. So trifft man gelegentlich beim Bau von Geländeeinschnitten Eruptivgesteine an, in denen das Gestein zunächst noch so fest erscheint, daß es durch Sprengung zertrümmert werden muß, während es bald darauf beim Liegen an der Luft in kleine Bruchstücke zerfällt. Solche Fälle hat z. B. Merrill¹⁾ aus Nordamerika u. Derby²⁾ aus Brasilien beschrieben.

Andererseits findet man namentlich oft in niederschlagsreichen warmen Gebieten, daß das Gestein zwar seine ursprüngliche Struktur behalten hat, so daß man seine Zusammensetzung noch bis ins kleinste zu erkennen glaubt, während höchstens der Quarz unverändert geblieben ist, und das Gestein ist weich und läßt sich mit der Hand zerdrücken; dann sind die löslichen Stoffe in genügender Menge fortgeführt worden; die durch die Hydratbildung theoretisch geforderte Volumenzunahme ist dadurch unterblieben.

Das Quellen mancher Gesteine, namentlich Tonschiefer, das im Bergbau und bei Tunnelbauten sich oft sehr lästig bemerkbar macht, gehört nicht hierher; es beruht darauf, daß feuchte Tonschiefer unter dem Gebirgsdruck plastisch werden und die erste Gelegenheit zum Ausweichen benutzen.

Bekannt ist das Quellen des Kalziumsulfates, das bei dem Übergang von Anhydrit in Gips eine Volumenzunahme von 60,30% erfährt. Bei dieser Hydratbildung wird das Wasser im allgemeinen nicht aus den angrenzenden hangenden und liegenden Schichten entnommen, sondern auf Klüften und Spalten von der Oberfläche her zugeführt, oder aus sandigen, wasserführenden Schichten entnommen. Das Nebengestein kann also bei der Volumenvermehrung des Gipses durch Wasseraufnahme keine Volumenverminderung durch Wasserentziehung erleiden. Infolgedessen muß bei größeren in Gips sich umwandelnder Anhydritmassen das Nebengestein eine Ortsveränderung erfahren, die im Ausgehenden wohl stets mit einer Auflockerung verbunden ist.

Exokinetische Verwitterungsvorgänge.

1. Sprengwirkungen.

Volumenänderung der Gesteine durch Kapillarwirkung des Wassers.

Es ist allgemein bekannt, daß Sedimentgesteine, die über dem Grundwasserspiegel liegen, durch Austrocknen an Volumen verlieren und daß dadurch in den Gesteinen Klüfte entstehen können, die bei gewissen Gesteinen typische Absonderungsflächen senkrecht zur Schichtung erzeugen.

¹⁾ G. P. Merrill, Bull. Geol. Soc. America 1895, Bd. 6, S. 321.

²⁾ O. A. Derby, Journ. Geol. 1896, Bd. 4, S. 529.

Die Versuche von Schumann und später von Hirschwald¹⁾ zeigten, daß sowohl klastische wie kristalline Gesteine bei der Durchtränkung mit Wasser sich ausdehnen und daß sie beim Austrocknen ihr Volumen verringern; und zwar ist der Volumenverlust beim Austrocknen größer, als die Ausdehnung beim Durchfeuchten, wie die folgenden von Hirschwald erhaltenen Zahlen ergeben:

	Nach 20 tägigem Liegen im Wasser	
	Ausdehnung in Bruch- teilen der Länge	Schwindung beim Aus- trocknen in Bruchteilen der Länge
Sandstein, Pirna, Sachsen	0,000 53	0,006 89
Sandstein, Schlegel bei Neurode	0,000 37	0,000 48
Sandstein, Ebersbach am Neckar. . . .	0,000 20	0,000 30
Sandstein, Kudowa in Schlesien	0,000 11	0,000 17
Kalkstein, Kirchhain	0,000 13	0,000 40
Kalkstein, Krensheim	0,000 19	0,000 45
Granit, Demitz in Sachsen.	0,000 12	0,000 18

Aus diesen Zahlen geht also hervor, daß sogar ein als widerstandsfähig bekanntes Gestein, wie frischer Granit bei Wasseraufnahme sich ausdehnt und beim Austrocknen schwindet.

Die Ausdehnung wird auf den Kapillardruck des in die kapillaren Öffnungen der Mineralien eindringenden Wassers zurückgeführt und Hirschwald²⁾ wies darauf hin, daß man die Wirkung des Kapillardruckes benutzt, indem man dünne Blättchen von Gips und Glimmer, z. B. zu optischen Zwecken unter Wasser abspaltet, eine Arbeit, die im trockenen Zustande meist nicht gelingt.

Ist das Gefüge der Gesteine durch irgendwelche Verwitterungsvorgänge bereits in geringem Maße aufgelockert, so kann natürlich der Kapillardruck des Wassers zur weiteren Lockerung des Gefüges beitragen.

Es gibt viele Gebiete auf der Erde, in denen mit der Jahreszeit der Grundwasserspiegel stark schwankt, in denen z. B. halbjährliche Regenzeiten mit ebenso langen Trockenzeiten abwechseln; hier können die innerhalb der Schwankungszone liegenden Gesteine infolge der abwechselnd Durchfeuchtung und Austrocknung allmählich von massenhaften feinen Rissen und Klüften durchsetzt werden, die sich allmählich erweitern müssen, weil ja der Volumenverlust beim Austrocknen größer ist, als die Ausdehnung beim Durchfeuchten.

¹⁾ J. Hirschwald, Bautechn. Gesteinsuntersuchungen 1911, Heft 1.

²⁾ J. Hirschwald, Handbuch der bautechn. Gesteinsprüfung, Berlin 1912, S. 275.

Diese Spalten liefern natürlich stets neue Angriffsflächen für die chemische Verwitterung, die ja durch Gegenwart von Wasser bedingt ist, und unter Umständen für die Frostverwitterung; aber rein theoretisch müßte schon diese ständige Volumenänderung allein genügen, um schließlich das Gestein zum Zerfall zu bringen.

Jedenfalls ist die lediglich durch Aufnahme und Verlust von kapillarem Wasser bedingte Volumenänderung der Gesteine ein für die Verwitterungsvorgänge nicht zu unterschätzender Faktor.

Die theoretischen Grundlagen für diese eigenartige Erscheinung sind noch nicht genügend geklärt; bei der kurzen Einwirkung des Wassers auf die intakten Gesteine während der Versuche kann eine Herauslösung merklicher Mengen von Salzen aus den Mineralien nicht in Frage kommen; eher sollte man eine Hydratbildung und dadurch Volumenzunahme erwarten; das ist aber nicht der Fall.

Frost.

Physikalische Grundlagen.

Die Produkte der Frostverwitterung sind ganz ähnlich wie bei der trockenen Verwitterung (Insolation).

Die Insolation wird aber in ihrer Auswirkung auf die Sprengung, Auflockerung und Zerstörung der Gesteine durch die Arbeit des Frostes wesentlich übertroffen.

Bei beiden Arten der Verwitterung geschieht die Wärmezufuhr von außen. Bei der Insolation ist die Zerstörung aber im wesentlichen lediglich durch die Wärmeleitung und Bewegungsvorgänge im Gestein selbst bedingt. Bei der Frostwirkung dagegen tritt die Bewegung in den Mineralkörnern selbst in den Hintergrund, die wesentliche Zerstörung geschieht durch gefrierendes Wasser, also durch ein von außen hinzutretendes physikalisch wirkendes Agens.

Die Insolation tritt am stärksten in Erscheinung in Gebieten mit starken täglichen Temperaturschwankungen und mit starker Sonnenbestrahlung; ihre Wirkung ist also am besten in heißen Gebieten mit geringen Niederschlägen und klarem Himmel zu beobachten.

Die Frostverwitterung ist auf die gemäßigten und kalten Zonen beschränkt, in den Tropen z. B. also auf die Gipfelregionen der Hochgebirge; sie tritt namentlich da hervor, wo lange anhaltende tiefe Temperaturen beobachtet werden.

Alle Gesteine sind bekanntlich mehr oder weniger porös, also imstande, Wasser aufzunehmen.

Den Anteil der gesamten in einem Gestein enthaltenen Porenöffnungen (in Prozent) am Gesamtvolumen des Gesteins bezeichnet man als Porenvolumen. Das Porenvolumen schwankt von Bruchteilen eines Prozentes bis zu etwa

40%, je nach der Art des Gesteines. Beispielsweise haben frische Granite ein Porenvolumen von 0,2 bis 0,5%, Kalksteine weisen ein solches von 0,5 bis 13,5% auf, bei Sandstein kann es zwischen 5 und 28% liegen, bei ihnen schwankt die Porosität mit der Größe der Körner und dem Anteil des Bindemittels; im lockeren Sande, bei dem ja das Bindemittel fehlt, ist die Porosität am höchsten, nämlich zwischen 20 und 40%¹⁾.

Es sind also alle Gesteine fähig, Wasser in mehr oder minder großer Menge in ihrem Gefüge aufzunehmen, weiterhin kommen die sich in allen Gesteinen bildenden Klüften hinzu, die in besonders reichlichem Maße Wasser führen können und die bei der Abkühlung von Eruptivgesteinen, beim Festwerden und Trocknen von Sedimenten und durch tektonische Vorgänge entstehen.

In allen diesen Räumen kann das Wasser unter geeigneten klimatischen Bedingungen zum Angriff auf die Zertrümmerung der Gesteine einsetzen.

Die Sprengwirkung beruht auf der besonderen Eigenschaft des Wassers, sich beim Gefrieren auszudehnen.

Wegen ihrer geologischen Bedeutung soll diese Eigenschaft kurz besprochen werden.

Das Dichtemaximum des Wassers liegt beim Druck einer Atmosphäre bei $\pm 4^{\circ}\text{C}$, oberhalb und unterhalb dieser Temperatur dehnt sich das Wasser aus, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die auch unterkühltes flüssiges Wasser berücksichtigt.

t	Volumen (1 g = cm ³)	
— 10° C	1,00186	} nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923, I, S. 73.
— 5°	1,00070	
0°	1,000132	} M. Thiessen, K. Scheel und A. Diesselhorst, Wiss. Abh. Phys. techn. Reichsanst. 1900, Bd. 2, S. 69.
+ 4°	1,000000	
+ 8°	1,000114	
+ 10°	1,000273	
+ 20°	1,001773	

Normalerweise gefriert unter Atmosphärendruck das Wasser bei 0° zu Eis; bei diesem Vorgang nimmt plötzlich seine Dichte wesentlich ab, sein Volumen also zu.

1 g Wasser von 0° C hat, wie wir eben sahen, das Volumen von 1,000132 cm³ und ein spezifisches Gewicht von 0,999868.

Nach den Messungen von Leduc²⁾, die wohl als die genauesten anzusehen sind, weil er bei seinen Versuchen die Anwesenheit von Luft im Wasser ganz

¹⁾ Vgl. J. Hirschwald, Handbuch der bautechn. Gesteinsprüfung, Berlin 1912, S. 216.

²⁾ A. Leduc, C. R. 1906, Bd. 142, S. 149—151.

ausschloß, beträgt die Dichte des Eises I bei 0° 0,9176; daraus berechnet sich sein spezifisches Volumen zu 1,0898 und eine Volumenzunahme von 0,089666, abgerundet 0,09 cm³/g, in der Praxis also je nach dem Luftgehalt um etwa 9—10%.

Setzt man das Wasser bei der Abkühlung starkem Druck aus, so sinkt sein Gefrierpunkt und zwar je Atmosphäre um etwa 0,0075°. Bei einem Druck von 1000 Atm. würde also sein Gefrierpunkt bei $-7,5^{\circ}$ C liegen, oder umgekehrt, Wasser, das noch bei $-7,5^{\circ}$ flüssig ist, kann einen Druck von 1000 Atm. ausüben, um das ihm zustehende Volumen einzunehmen und in den festen Zustand überzugehen.

Ein solcher Fall tritt in der Natur ein. Das Wasser, das namentlich in den Kapillaren und in den feinen Klüften des Gesteins angesammelt ist, wird durch den Frost unter 0° abgekühlt und sucht zu erstarren und sich dabei auszudehnen, findet aber in dem mehr oder weniger festen Gestein Widerstand, dem er nicht überall ausweichen kann. Das Wasser, bzw. Eis muß also beginnen, einen Druck auf seine Umgebung auszuüben.

Nun haben die Untersuchungen namentlich von Tammann¹⁾ und Bridgman²⁾ gezeigt, daß man bei Temperaturen von etwa -22° bis -30° C gewöhnliches Eis einem Druck bis zu etwa 2115 kg. je cm² aussetzen kann, ohne daß das Eis sich ändert. Steigert man den Druck bei der gegebenen Temperatur weiter, so beginnt plötzlich das Volumen des Eises sich stark zu verkleinern, während der Druck wieder auf 2115 kg sinkt. Das Eis wandelt sich also in eine dichtere Eisart um, die als Eis III' bezeichnet wird. Beim Sinken des Drucks verwandelt sich das Eis III' bei einem Druck zwischen 1000 und 1500 kg ziemlich plötzlich wieder in die gewöhnlich, als Eis I bezeichnete Modifikation zurück, wobei der Druck wieder auf 2115 kg ansteigt, wenn das Volumen weiter vergrößert wird.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Wasser beim Gefrieren je nach der Temperatur einen Druck bis zu 2115 kg auf seine Umgebung auszuüben imstande ist; nach Tammann³⁾ kann der Kristallisationsdruck sogar bis auf 2500 kg anwachsen, da erst bei diesem Druck die spontane Bildung des Eises III' einsetzt und auch Bridgman mußte stets bei seinen Versuchen die Umwandlungsbedingungen wesentlich überschreiten, ehe die Reaktion begann.

Leistet das einschließende Gestein einen größeren Widerstand, so muß das Eis I sich ganz oder teilweise in die dichtere Modifikation III' umwandeln, die ein geringeres Volumen hat, als Wasser.

¹⁾ G. Tammann, Zusammenfassung seiner Arbeiten in seinem Lehrbuch der Heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1924, S. 42 ff.

²⁾ P. W. Bridgman, Zeitschr. anorg. Chemie 1912, Bd. 77, S. 394.

³⁾ G. Tammann, Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte 1924, S. 42—43.

Bei Erhöhung des Druckes und teilweise bei Erniedrigung der Temperatur, lassen sich noch mehrere andere Eisarten unterscheiden, die man als II, V und VI bezeichnet. Die näheren Verhältnisse gehen aus dem Zustandsdiagramm Abb. 59 hervor.

Von den Tatsachen, die aus demselben abzuleiten sind, ist für uns von Wichtigkeit, daß die Stabilitätsgrenze des Eises I mit sinkender Temperatur sinkt, daß der von dieser gewöhnlichen Eisart ausgeübte Druck also bei sehr tiefer Temperatur, z. B. -60° bis -80° abnimmt.

Die übrigen Eisarten haben ansteigende Kurven, ihr Druck fällt mit fallender Temperatur; ihre Bedeutung für geologische Vorgänge ist gering; wir gehen deshalb nicht weiter auf sie ein. Im folgenden sind nach der übersichtlichen Zusammenstellung von Bridgman¹⁾ die Volumendifferenzen der einzelnen Eisarten in der Nähe ihrer Umwandlungspunkte gegeben.

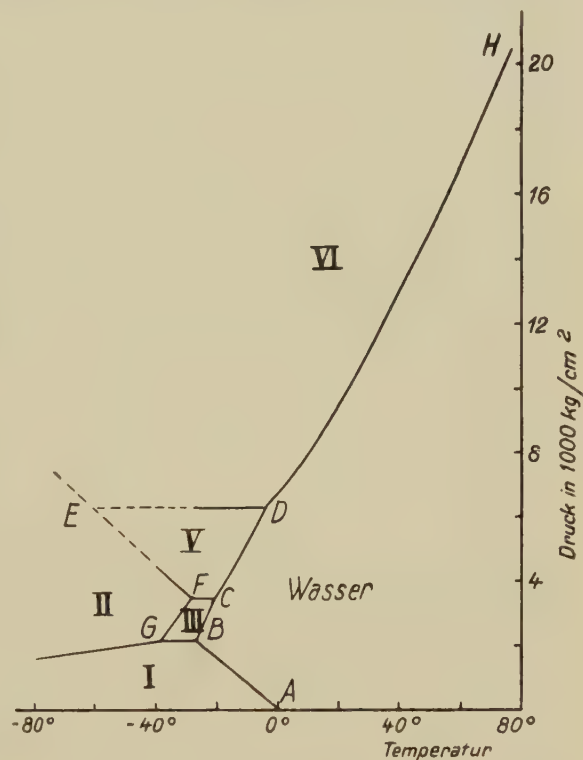


Abb. 59. Zustandsdiagramm Wasser — Eis.

Punkt	Phasen	Temp. ° C	Druck kg je cm ²	Volumendifferenz ΔV cm ³ je 1 kg		
B	III-L-I	-22°	2115	III-L 0,0466	L-I 0,1352	III-I 0,1818
G	II-III-I	$-34,7^{\circ}$	2170	II-III 0,0215	III-I 0,1963	II-I 0,2178
C	V-III-L	$-17,0^{\circ}$	3530	V-III 0,0547	III-L 0,0241	V-L 0,0788
F	V-II-III	$-24,3^{\circ}$	3510	V-II 0,0401	II-III 0,0145	V-III 0,0546
D	VI-V-L	$+0,16^{\circ}$	6380	VI-V 0,0389	V-L 0,0527	VI-L 0,0916

L bedeutet flüssiges Wasser.

¹⁾ P. W. Bridgman, a. a. O. S. 435.

Die Zeichen sind so gewählt, daß die Volumenänderung eine Zunahme bedeutet, wenn die Reaktion in der Richtung verläuft, wie man die Zeichen liest. Bei jedem Punkt ist die Summe der beiden kleineren Änderungen gleich der der größeren.

Aus der Tabelle geht auch hervor, daß das Eis I auch bei einem Druck von 2115 kg/cm² und bei — 22° noch ein etwa $\frac{1}{8}$ größeres Volumen hat als Wasser, daß aber alle übrigen untersuchten Eisarten dichter sind als das Wasser.

Die folgende Tabelle zeigt nach den Messungen von Bridgman (l. c. S. 402) den vom Eis I bei verschiedenen Temperaturen ausgeübten Druck und die Volumendifferenz gegen Wasser:

	Druck	Volumendifferenz
0°	0	0,0900
— 5°	610	0,1016
— 10°	1130	0,1120
— 15°	1590	0,1218
— 20°	1970	0,1313

Das bedeutet also, daß 1 g Eis I bei 20° Kälte 1,1313 cm³ Raum einnimmt. Dagegen würde 1 g Eis III bei 22° Kälte nur einen Raum von 0,9535 cm³ beanspruchen.

Wenn das Gestein also dem Druck des Eises standhält, so wird je nach der Temperatur und dem vorhandenen Volumen ein Teil des Wassers als Eis I und ein anderer Teil als Eis III erstarren müssen und man kann den Anteil beider Eisarten berechnen, wenn das Wasser ohne Volumenänderung erstarren soll.

Die Schmelzwärme des Eises beträgt nach Leduc¹⁾ 79,2 Kal., die dem Boden oder der Luft entnommen werden müssen.

Nach diesen Ausführungen ist ohne weiteres klar, daß die Sprengwirkung des Eises davon abhängig ist, daß alle Öffnungen des Gesteins möglichst vollständig mit Wasser erfüllt sind; bleiben wasserfreie Hohlräume bestehen, so hat das Eis Platz sich in diesem auszudehnen.

Von besonderem Interesse sind die von Hirschwald²⁾ angestellten Versuche über die Frostbeständigkeit der Gesteine. Diese ergaben, daß (S. 201) „das Wasser beim Gefrieren in größeren Hohlräumen wie in Kapillaren eine beträchtliche Druckwirkung nicht ausübt, wenn das Eis eine verhältnismäßig auch nur enge Öffnung zu seiner Ausdehnung findet. Nur wenn ein größerer, durch eine feine Kapillare geöffneter Hohlraum völlig mit Wasser

¹⁾ A. Leduc, C. R. 1906, Bd. 142, S. 46—48.

²⁾ J. Hirschwald, Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung, Berlin, 1912, bes. S. 199 ff. und 293 ff.

gefüllt ist, tritt beim Gefrieren ein die Wände des Glasgefäßes zersprengende Druckwirkung ein“. Aus Gefäßen mit weiten Öffnungen wurde das Eis in Form eines Pfropfens herausgepreßt.

Hirschwald stellte das Verhältnis des lediglich durch Kapillarkwirkung im Gestein festgehaltene Wassers (W_2) zu der zur Ausfüllung sämtlicher Gesteinsporen nötige Wassermenge (W_c) fest und bezeichnete das Verhältnis

$$\frac{W_2}{W_c} = S$$

als den „Sättigungskoeffizienten“. Es ergab sich, daß im allgemeinen Gesteine, deren Sättigungskoeffizient größer als 0,8 ist, der Frostverwitterung unterliegen; bei geschichteten Gesteinen, bei denen das Wasser parallel und senkrecht zur Schichtung ungleich verteilt ist, fand er bereits $S = 0,7$ als Grenzwert; so daß also schichtige Sedimente der Frostwirkung leichter unterliegen als andere Gesteine.

Das in den Kapillarräumen vorhandene Wasser kann unter Umständen eine Unterkühlung von mehreren Graden unter Null erfahren, und man kann daher in Böden, in denen das Wasser vorwiegend kapillar auftritt (z. B. Tonboden), Temperaturen von -10 bis -5°C beobachten, ohne daß der Boden gefroren ist.

In der Natur wirkt aber der Frost nicht bloß in den Kapillaren, sondern auch in größeren Spalten und Kluften. Das Eis wird aus dieser nicht immer als Pfropfen ausgepreßt, sondern verzahnt sich mit dem in den feinen Spalten und Kapillaren befindlichen derart fest, daß beim Vordringen des Frostes nach der Tiefe die Sprengwirkung des Eises völlig zur Geltung kommt.

Hann¹⁾ gibt eine Anzahl von Beispielen über das Eindringen des Frostes in den Erdboden in der gemäßigten Zone. Danach dringt in unseren Breiten der Frost im allgemeinen in den lockeren Boden, auch bei Schneefreiheit, selten tiefer als 1 m ein, in größerer Tiefe bleiben die Temperaturen über 0° , wir gelangen in die neutrale Zone, die die mittlere Jahrestemperatur des betreffenden Ortes besitzt. Für eine tiefgreifende Wirkung der Frostverwitterung ist es notwendig, daß die Temperatur nicht dauernd um den Nullpunkt schwankt, sondern für längere Zeit ständig und erheblich unter demselben bleibt, da nur dann durch die Wärmeleitung in den Gesteinen (vgl. S. 226) ausreichend niedrige Temperaturen, also um etwa -20° bis -30° herum, in größerer Tiefe im Boden zustande kommen können, um das in demselben enthaltene Wasser zum Gefrieren und zur Entfaltung seiner höchsten Kraft zu bringen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Beschaffenheit des Erdbodens von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Schnelligkeit und Tiefe mit der der Frost in das Gestein eindringt.

Wie wir bereits bei den Wirkungen der Insolation besprochen haben (S. 228), hängt das Eindringen der Temperaturschwankungen in den Erdboden von

¹⁾ J. Hann, Lehrbuch der Meteorologie, 3. Aufl. 1915, S. 54.

dem Wärmeleitungsvermögen und von der spezifischen Wärme der Gesteine ab; aus der früher mitgeteilten Tabelle kann man die durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit der festen Gesteine zu etwa 0,005 annehmen.

Am besten leitet also offenbar festes, von wenig Sprüngen durchsetztes Gestein. Ist dagegen der Boden in kleine Stücke zersprengt, ist also z. B. Schutt oder Sand vorhanden, so daß sich die einzelnen Bestandteile nur wenig berühren und teilweise durch Luft gegen einander isoliert sind, so wird das Leitungsvermögen dadurch wesentlich verringert, weil ja die dazwischen befindliche Luft ein schlechter Leiter ist; und noch weiter isolierend wirkt eine Decke von Vegetation, z. B. eine Grasnarbe oder Torf, sowie eine ausreichende Schneedecke; durch eine solche Schutzdecke kann das unterliegende feste Gestein vor energischer Frostwirkung und vor Temperaturschwankungen überhaupt wesentlich geschützt werden.

Sind die Poren des gelockerten Bodens mit Wasser gefüllt, so wird die Wärmeleitfähigkeit um den für das Wasser maßgebenden Koeffizienten gebessert, weil ja Wasser zwar schlechter als festes Gestein, aber besser als Luft leitet; gefriert das Wasser, so steigt die Leitfähigkeit weiter und da Eis ungefähr das gleiche Leitvermögen hat wie festes Gestein, so wird das Leitvermögen ungefähr gleich dem des festen Gesteins selbst.

Es gilt also auch hier ähnliches wie für die Insolation (S. 233); bei der Frostverwitterung wird das Gelände allmählich durch Verwitterungsschutt eingeebnet und es ragen schließlich nur noch einzelne Felsen und grobe Blöcke aus dem Schutt heraus, die dann wesentlich stärker vom Frost angegriffen werden können als ihre Umgebung, weil sie der Verwitterung eine größere Angriffsoberfläche darbieten, als ihre Umgebung.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß im Schutt grobes und feines Material durchaus ungleichmäßig verteilt ist und daß dadurch natürlich durch ungleiche Leitfähigkeit der einzelnen Komponenten der Frost ungleich sich ausbreitet; es können bereits gefrorene Partien längere Zeit neben noch mit flüssigem Wasser gesättigten bestehen bleiben.

Regelation.

Schwankt die Lufttemperatur in die Nähe des Nullpunktes, so ist weiterhin für die Wärmeleitung im mit Wasser getränkten Boden zu berücksichtigen, daß sich in diesem Falle die Wärmeleitung des Bodens erheblich ändert, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt.

1. Wärmeleitfähigkeit

Eis bei 0°	0,0057	F. E. Neumann, Annales de Chem. et Phys. 1862. Bd. 66, S. 183.
Wasser bei 4,1°	0,129	R. Wachsmuth, Wiedem. Ann. 1893, Bd. 48, S. 158.

2. Spezifische Wärme

Eis bei 0°	$c = 0,505$	H. C. Dickinson und N. S. Osborne, Journ. Acad. Sci. Washington 1915, Bd. 5, S. 338.
------------	-------------	--

Wasser bei 0°	$c = 1,007$	W. R. und W. S. Bousfield, Phil. Trans. (A.) 1911, Bd. 211 S. 199—251.
---------------	-------------	--

3. Schmelzwärme

Eis bei 0°	79,2 cal/g	A. Leduc. C. R. 1906, Bd. 142, S. 46.
------------	------------	---------------------------------------

4. Verdampfungswärme

Wasser bei 0°	594,8 cal/g	C. Dieterici, Wiedem. Ann. 1889, Bd. 37, S. 504.
---------------	-------------	--

Wasser bei 20°	585,3 cal/g	A. W. Smith, Phys. review 1903, Bd. 16, S. 384.
----------------	-------------	---

Diese Daten zeigen, daß Eis beim Schmelzen eine erhebliche Menge von Wärme verbraucht, fast 160 mal so viel wie zur Erwärmung von Eis um ein Grad in der Nähe des Nullpunktes nötig ist und 79 mal soviel, wie zur Erhöhung der Temperatur von Wasser um 1° verbraucht wird; und noch sieben mal größer als die Schmelzwärme des Eises ist die zur Verdampfung von flüssigem Wasser nötige Wärmemenge. Daraus folgt, daß beim Auftauen eines gefrorenen Bodens, noch dazu bei trockenem Wind, der die Verdampfung des Wassers begünstigt, eine außerordentlich große Menge von Wärme benötigt wird, die dem Boden und der angrenzenden Luft entzogen werden müssen.

Daher kann, wenn die Temperatur nicht für längere Zeit wesentlich über Null steigt, die Temperaturerhöhung im Boden nur äußerst langsam fortschreiten, die Wärmeleitung wird wesentlich verlangsamt. Deshalb tauen z. B. die heute dauernd gefrorenen Böden Sibiriens nie weiter als höchstens bis in 2 m Tiefe auf, weil dann alle während des Sommers zugeführte Wärme völlig verbraucht ist.

Umgekehrt ist natürlich die Wirkung in einem gefrierenden Boden, da beim Gefrieren aus dem neu gebildeten Eis 79 cal/g frei werden.

Innerhalb einer gefrierenden oder schmelzenden Schicht schreitet also die ihr von der Luft usw. mitgeteilte Senkung oder Steigerung der Temperatur außerordentlich langsam fort, während sich die Temperaturschwankungen in größeren Steinen, die in dem Boden eingeschlossen sind, verhältnismäßig viel schneller fortpflanzen können.

Liegt solch gefrorener Boden an der Erdoberfläche, so kann durch relativ geringe Temperaturschwankungen um den Nullpunkt in der Oberflächenschicht das im Boden enthaltene Wasser tauen und wiedergefrieren, ein Vorgang, den man als Regelation bezeichnet. In hohen Breiten geht die Sonne mehrere Monate lang nicht unter und Högbom machte bereits darauf auf-

merksam, daß in diesem Fall die Regulation durch den Wechsel von Sonnenbestrahlung und Schatten bewirkt wird.

Der tägliche Temperaturwechsel macht sich in solchen tauenden und wieder gefrierenden Boden noch bis über 1 m Tiefe hinab bemerkbar. Solche Regulationsvorgänge sind für die Frostverwitterung von wesentlicher Bedeutung.

Jedes Gestein führt zahlreiche Spalten und Klüfte, die bei Eruptivgesteinen während der Erkaltung, bei den Sedimenten bei dem Festwerden entstehen, neben den tektonisch bedingten. Ähnlich wie bei der Insolation bilden sich aber im festen Gestein durch Kontraktion bei starken Kältegraden zunächst ohne Zutun des Wassers, dann namentlich aber durch Ausdehnung der in den Kapillaren und Subkapillaren eingeschlossenen kleinen Wassermengen neue feine Klüfte und Haarspalten, namentlich an der Oberfläche, auf denen in wärmeren Jahreszeiten Wasser eindringt und bei der nächsten Kälteperiode Frostsprengung hervorruft. Natürlich sind solche Volumenveränderungen durch reine Kontraktion und Ausdehnung des Gesteins stets unbedeutend und bei weitem nicht mit der Insolationswirkung in der Wüste zu vergleichen; die wesentliche Arbeit wird durch das gefrierende Wasser geleistet.

Diese Regulation wirkt sich aber nicht nur im arktischen Klima, sondern auch in den Hochgebirgen, selbst in denen der Tropen aus.

In Gebieten, in denen das Jahresmittel wesentlich unter 0° liegt, bleibt der Boden stets gefroren und bei einem Jahresmittel von 0° ist die gefrorene Schicht erst am Ende des Sommers völlig aufgetaut.

In dauernd gefrorenen Gebieten taut je nach der Sommertemperatur die Oberfläche bis zu 1—2 m Tiefe regelmäßig auf und das sich in dieser Zeit, auch durch Niederschläge bildende Grundwasser fließt oberhalb des dauernd gefrorenen Bodens ab.

In Nordnorwegen bei Karasjokk ist bei einer mittleren Temperatur von $-2,9^{\circ}$ der Boden noch nicht dauernd geforen.

Sind bei tiefen Temperaturen die Niederschläge, in diesem Fall also die Schneedecke, gering, so wird dadurch die Wärme-Isolation vermindert, der Wärmeausgleich zwischen Luft und Gestein kann ungehindert vor sich gehen und das Gestein friert je nach seiner Beschaffenheit um so tiefer.

Dauernd gefrorener Boden verhält sich annähernd wie festes Gestein in bezug auf Wärmeleitung; irgendwelche physikalischen Verwitterungsvorgänge treten in ihm im allgemeinen nicht auf.

Wir haben gewisse arktische Gebiete, in denen der Erdboden heute bis in große Tiefen hinab dauernd gefroren ist; so hatte nach B. Högbom¹⁾ bei Jakutsk in Sibirien ein Schacht bei 116,5 m den gefrorenen Boden noch nicht durchsunken; die Temperatur in dieser Tiefe war -3° bei einem Jahresmittel von -10° an der Oberfläche.

¹⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala, 1913/14, Bd. 12, S. 257—390 (gutes Literaturverzeichnis).

In der Adventbay auf Spitzbergen war in den amerikanischen Kohlengruben, die 200 m unter der Plateau-Oberfläche liegen, der gefrorene Boden nach 7 jährigem Betrieb noch nicht durchörtert.

Solche tiefgefrorenen Böden sind natürlich im allgemeinen nicht unter den heutigen klimatischen Bedingungen zustande gekommen, sondern ebenso wie das sog. Steineis, Relikte aus der Eiszeit.

Durch den in der Tiefe stets gefrorenen Boden kann also z. B. auf Spitzbergen die Frostverwitterung nur wenig über 1 m Tiefe erreichen, da nur bis zu dieser Tiefe Regelationsvorgänge wirken können.

Daher finden wir hier nur losgesprengte Blöcke von geringer Größe.

Die durch Frostwirkung geschaffenen Oberflächenformen, namentlich in Gebirgen sind ganz ähnlich denen im ariden Klima. „Nicht nur die Gebirgshänge zeigen Wüstencharakter, die Blockmeere entsprechen den Hammadass der Wüste, die breiten Steinfeld der Täler und die „alluvial fans“ vor den Ravinen, durch wilde Schmelzwasserfluten abgelagert, entsprechen den Ablagerungen der Wolkenbrüche in den Wüsten“¹⁾ Sogar Salzausblühungen überziehen in den trockenen Jahreszeiten den Verwitterungsboden und zeigen, daß auch chemische Verwitterung tätig ist, ebenso wie im ariden Klima der Tropen und Subtropen.

Andere Wirkungen des Frostes.

Die Frostwirkung ist bei den einzelnen Gesteinen verschieden.

Schichtige Sedimente, z. B. Sandsteine und Schiefer, werden natürlich in erster Linie in Platten parallel den Schichtflächen gespalten, auch wenn es sich nicht um durch das Altern der Sedimente gebildete Absonderungsflächen sondern nur um Schichten verschiedener Porosität handelt; daneben aber sind ja auch diese Gesteine mehr oder weniger häufig kreuz und quer von Haarklüften durchzogen, auf denen sie von dem eingeschlossenen Wasser auseinander getrieben werden, so daß sie oft unabhängig von der Schichtung in unregelmäßige Scherben zerfallen. B. Högbom (a. a. O. S. 278, Fig. 4) hat derartige Zerfallsformen abgebildet, die durchaus Insolationenwirkungen ähneln.

Wenn poröse Gesteine, z. B. Sandsteine, kapillares Wasser enthalten, so wirkt dieses durch seine Ausdehnung beim Frieren der Zusammenziehung des Gesteins durch den Frost entgegen und das Gestein kann oberflächlich zerkrümeln.

Wenn auch das Gefrieren des Wassers die Gesteine sprengt, so ist die Wirkung des Frostes doch erst beim vollständigen dauernden Auftauen des Gesteins zu sehen, erst dann können sich die abgesprengten Felsstücke loslösen; daher sind im Hochgebirge im Frühling und im Frühsommer die meisten Bergstürze, die ja eine der augenfälligsten Arten der Frostverwitterung darstellen.

¹⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala 1912, Bd. 11, S. 279.

Die Gesteine werden durch den Frost allmählich völlig zertrümmert. So berichtet A. Hamberg¹⁾ z. B., daß in Schwedisch Lappland die hohen Berge meist vom Frost derart zersprengt sind, daß fester Fels häufig kaum sichtbar ist. Die losgesprengten Stücke sind meist groß und liegen, wo die Oberfläche nur schwache Neigung zeigt, ungefähr in ihrer ursprünglichen Lage und aus der Lage der Blöcke kann man dann noch gut die stratigrafische Zusammensetzung des Untergrundes erkennen. Die dazu von Hamberg gegebene Abbildung zeigt ein typisches Blockmeer.

Schreitet die Frostwirkung weiter fort, so erhalten wir das Bild der arktischen Tundren, die meist mit einer gleichmäßigen Schuttschicht überzogen sind, die einzelne größere Steine auf der Oberfläche trägt. Die Schuttschicht besteht schließlich aus erdigem Material, gemischt mit groben Bestandteilen. Zu ihrer Bildung tragen aber neben den physikalischen auch chemische Verwitterungsvorgänge bei (vgl. S. 366).

Das Relief der Oberfläche wird in diesen Gebieten, ebenso wie auf den Gipfeln der Hochgebirge im wesentlichen durch die Frostverwitterung bedingt, Erosion kommt nur in Frage da, wo Gletscher vorhanden sind.

Das Ausfrieren von Steinen aus dem Boden ist eine interessante Erscheinung, über die Högbom²⁾ und Hamberg³⁾ ausführliche Erörterungen unter ausführlicher Berücksichtigung der Literatur über diesen Gegenstand gegeben haben. Der Vorgang wird ebenso wie die Bildung der eigentlichen Steinnetze und des Zellenbodens (Polygonboden) durch Regulationsvorgänge erklärt.

Auch bei der Fließbewegung des Erdbodens, der sog. Solifluktion, spielen nach B. Högbom (a. a. O. S. 328 ff.) in arktischen Breiten Regulationsercheinungen eine wesentliche Rolle. Selbst auf verhältnismäßig flachem Boden kann ein Transport größerer Blöcke durch Fließerde stattfinden. Högbom vergleicht die Wirkung der Fließerde in gewissem Grade mit der Gletscherwirkung.

Auch die aus vielen Gebirgen bekannte Blockströme („Felsenmeere“) werden z. T. durch die Wirkung der Solifluktion erklärt.

Eine Erscheinung mag hier kurz erwähnt werden, der zwar keine große geologische Bedeutung zukommt, die aber an sich recht interessant ist, nämlich das „Kammeis“ (schwed. Pipkrake), das sind Bündel von Eisnadeln, die aus dem Boden, besonders gern aus Torf, annähernd senkrecht in die Luft emporwachsen, oft mehrere Zentimeter lang und die dann oft auf ihrer Oberfläche Boden und kleine Gesteinsstückchen tragen. Eine wirklich befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist bisher nicht gegeben worden.

Vermutlich spielt bei dieser Kammeisbildung der Dampfdruck des Eises

¹⁾ A. Hamberg, Geol. Fören. Förhandl. 1915, Bd. 37, S. 593.

²⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala 1914, Bd. 12, S. 303 ff.

³⁾ A. Hamberg, Geol. Fören, Förhandl. 1915, Bd. 37, S. 607—609.

eine Rolle, denn an der Oberfläche ist es kälter als im Innern des schlecht leitenden Bodens, und der Dampfdruck des im Boden enthaltenden Wassers ist größer als der der an der Oberfläche aus dem kondensierten Tau entstandenen Eisnadeln und das aus dem noch warmen Boden verdunstende Wasser kristallisiert sich an die vorhandenen Eisnadeln an und wächst aufwärts.

Lockerung der Gesteine durch Wasseraufnahme wasserlöslicher Verwitterungssalze.

Bereits K. Futterer¹⁾ hatte in der Wüste Pe-Schan beobachtet, daß sich in den Höhlungen und hinter Ablösungsschalen im verwitternden Granit durch die Verwitterungsvorgänge entstandene Gemenge von Salzen ansammelten, deren Zusammensetzung er untersucht hat. Blanck und Passarge²⁾, die in der ägyptischen Wüste ähnliche Salzausscheidungen fanden, wiesen darauf hin, daß diese Salze z. T. hygroskopisch sind und daß diese Eigenschaft der Abgabe und Aufnahme von Wasser, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Wüstenluft, mit einer Volumenänderung verbunden sein muß. Durch ihre Ansammlung in den Ablösungsklüften können sie bei Wasseraufnahme vielleicht zur Absprengung bereits gelockerter Schuppen beitragen. Ihre Wirkung würde also ungefähr der von Blackwelder (vgl. S. 233) angenommenen entsprechen. In gewisser Weise könnte sie auch mit der Wirkung der Hydratbildung verglichen werden, doch handelt es sich bei den Wüstensalzen um völlige Neubildungen, die aus den Verwitterungslösungen abgeschieden wurden.

Physikalische Zerstörung durch Organismen.

Pflanzen und zwar besonders die höher entwickelten Formen, treiben zunächst ihre feinsten Haarwurzeln in die feinsten Spältchen der Mineralien und Gesteine des Bodens hinein um dort durch chemische Einwirkung Nahrung zu suchen. Durch ihr späteres Dickenwachstum üben sie dann aber einen erheblichen Druck auf die Spaltenwände aus und tragen dadurch zur Erweiterung der Spalten und unter günstigen Umständen zur Zertrümmerung der Gesteine bei; sehr viel größeren Druck als die feinen Wurzeln können die starken Wurzeln älterer Bäume ausüben; häufig kann man beobachten, daß Bäume, die sich in isoliert stehenden Felsen angesiedelt haben, diese gleich Keilen auseinander treiben und daß altes Mauerwerk von ihnen zum Bersten gebracht wird; gelegentlich können Felsstücke von mehreren Tonnen Gewicht auf diese Weise aus ihrer ursprünglichen Lage entfernt werden. Lang³⁾ gibt an, daß es eines Gegendruckes von 10—15 kg je cm² bedarf, um das Dickenwachstum eines Baumstammes erkennbar zu verlangsamen.

¹⁾ K. Futterer, Geogr. Zeitschr. 1902, Bd. 8, S. 323—389.

²⁾ E. Blanck und S. Passarge, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste. Hamburg 1925, z. B. S. 13, 38.

³⁾ R. Lang, Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 188.

Genaue Messungen über den Wurzeldruck der einzelnen Baumarten sind mir nicht bekannt geworden. Die Untersuchungen von Reier und Görz¹⁾ ergaben nur die allgemeine Tatsache, daß Buche und Lärche eine wesentlich größere Wurzelenergie besitzen als Kiefer und Eiche.

Tiere bewirken im allgemeinen eine physikalische Zerkleinerung des Bodens nicht. Die Tätigkeit der grabenden und wühlenden Tiere beschränkt sich im wesentlichen darauf, bereits zerkleinerte Bodenteile umzulagern und aufzulockern, und dadurch für die chemische Verwitterung vorzubereiten.

Besondere Beachtung beansprucht die technische Tätigkeit des Menschen, durch die gelegentlich weitgehende Zertrümmerung der Gesteine an der Erdoberfläche erreicht wird und durch die Gesteine, die bisher vor den Einwirkungen der Atmosphärition in der Tiefe geschützt waren, der Verwitterung preisgegeben werden.

2. Schleif- und Stosswirkungen.

Physikalische Wirkungen des bewegten Wassers.

Solifluktion.

Das aus der Atmosphäre niederfallende und an den geeigneten Hängen abfließende Wasser ist imstande, je nach seiner Menge und der Geschwindigkeit seiner Fortbewegung feste Teilchen von sehr verschiedener Größe mit sich fortzuführen; auf diese Weise werden die Schuttkegel und Schutthalden aus den Talanfängen der Gebirge ausgeräumt und die Abwitterungsprodukte werden auf dem Transport je nach Größe und Schwere einer Aufbereitung unterzogen; wir kommen später bei der Betrachtung der Sedimentation darauf zurück.

Beim Abfließen an steileren Hängen, die aus lockerem Material bestehen, bilden sich die bekannten Regenrinnen, die man an jedem größeren unbewachsenen Sandhaufen beobachten kann.

Das Regenwasser durchtränkt z. T. die Schutthalden am Fuße der Talhänge, die aus groben Brocken, sandigem und tonigem, kolloidem Material in allen Graden der Vermengung bestehen und bei denen man festgestellt hat, daß sie sich in langsam abwärtsgleitender Bewegung befinden; welchen wesentlichen Anteil das Wasser an dieser Bewegung hat, sieht man daran, daß sie besonders stark nach großen Niederschlägen, in den Tropen während der Regenzeiten, vor sich geht; überhaupt fließen die Schuttmassen in niederschlagsreichen Gebieten schneller als in trockenen.²⁾

Diese Fließbewegung des Verwitterungsschuttes bezeichnete Penck als „Kriechen“, das in Bewegung befindliche Gestein als „Gekriech“. Auch

¹⁾ A. Reier und G. Görz, Mitt. a. d. Labor. d. Pr. Geol. Landesanst. 1925, S. 6. Vgl. auch V. Meyenburg, Int. Mitt. Bodenk. 1923.

²⁾ G. Göttinger, Pencks Geogr. Abh. 1907, Bd. 9, S. 1.

die von Andersson¹⁾ beschriebene Solifluktion und die aus vielen Gebieten beschriebenen Blockströme gehören hierher. In arktischen Gebieten nimmt die Regelation statt des flüssigen Wassers erheblichen Anteil an diesen Vorgängen²⁾. Die Bewegung pflegt in unserem Klima im Durchschnitt etwa 3—5 cm im Jahre zu betragen, unter dem Einfluß der Regelation kann sich aber die Geschwindigkeit bis zu etwa 50 cm steigern. Die Vorgänge des Gesteinskriechens werden häufig mit der Bewegung der Gletscher verglichen, ob und wie weit sie indessen ähnlich den Gletschern bei der Zertrümmerung der Gesteine mithelfen, ist noch nicht sicher festgestellt.

Einen wesentlichen Anteil an der Bewegung nehmen die feinsten, tonartigen Bestandteile der Schutthalden, die durch intensive Wasseraufnahme als Schmiermittel zwischen den sich reibenden größeren Blöcken wirken können³⁾.

Erosion.

Das in einem Flußlauf zutale strömende Wasser reibt sich bei der Fließbewegung an den Wänden seines Bettes und kann bereits durch seine Reibung und den durch die Fortbewegung ausgeübten Druck bei genügend großer Wassermenge und Geschwindigkeit nicht sehr widerstandsfähige feste Gesteinspartien zertrümmern, seine Ufer unterspülen und den aus weichen Gesteinen bestehenden Hang zum Nachstürzen zu bringen; es kann aber besonders den von Hängen in den Wasserlauf gelangten Gesteinsschutt auf dem Flußboden festschieben, kann die einzelnen Brocken gegeneinander und gegen im Flußbett anstehendes Gestein schleudern und dadurch eine reine physikalische Zertrümmerung des Gesteins veranlassen; bei diesem Vorgang werden die weicheren Materialien zuerst, die härtesten zuletzt zerkleinert und wir erhalten Zerkleinerungsprodukte, die vom groben Geröll, über Schotter und Sand bis zum Tonschlamm führen; das Endziel der Zerkleinerung, das nicht immer erreicht zu werden braucht, ist die Bildung von Sand, Lehm und Ton. In den so zertrümmerten Gesteinen werden massenhafte neue Angriffsflächen für chemische Verwitterung gegeben.

Entsprechend der sich in der Regel vom Oberlauf zum Unterlauf stetig verminderten Schnelligkeit und lebendigen Kraft des Flusses findet im allgemeinen Zertrümmerung der Gesteine nur im Oberlauf statt, im Unterlauf meist nur Umlagerung von Sedimenten.

Hindernisse im Flußlauf werden durch Wasserfälle und Stromschnellen

¹⁾ Andersson, Journ. of Geol. 1906, S. 91.

²⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala 1914, Bd. 12, S. 257.

K. Sapper, Geol. Rdsch. 1913, Bd. 4, S. 106.

³⁾ Über die mechanischen Probleme bei diesen Vorgängen vgl.: V. Pollack, Abhandl. z. prakt. Geol., Heft 2. Halle a. S. 1925. A. Terzaghi, Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage; Deuticke, Leipzig 1925.

überwunden und die durch Erosionsvorgänge aus dem Anstehenden fortgeschafften Gesteinsmengen nehmen dann zum wesentlichen Teil an der zerstörenden Tätigkeit des strömenden Wassers teil. Am Fuß der Wasserfälle und in den Stromschnellen entstehen Strudelbewegungen des Wassers, durch die am Flußgrunde etwa vorhandene Gerölle in kreisende Bewegung gesetzt werden; auf solche Weise können in das Gestein im Flußbett Erosionskessel eingbohrt werden, röhrenförmige, mehr oder weniger senkrechte Löcher von oft mehreren Metern Tiefe, aus denen das zermahlene Gestein als Trübe durch das abströmende Wasser fortgeführt wird und die in großer Anzahl nebeneinander angelegt, schließlich bei der Zerstörung der den Fluß einengenden Gesteinsbarre mithelfen.

Auf entsprechende Weise entstehen namentlich gern in weicheren Gesteinen die sogenannten Gletschertöpfe durch das Schmelzwasser, das auf dem Gletschereis sich bildet und durch Spalten in die Tiefe stürzt, sowie durch das unter dem Eis sich bildende und abfließende Schmelzwasser.

Anders ist die Wirkung der

Meeresbrandung.

Die gegen die Küsten anstürmenden Wassermassen sind oft außerordentlich groß und die ihnen innewohnende Energie ist ungeheuer. Natürlich sind Küsten sehr viel stärker der Zerstörung ausgesetzt, gegen die der Wind regelmäßig die Wellen treibt und die gegen das offene Meer liegen, als solche, die im Windschutz liegen oder an mehr oder weniger abgeschlossenen Buchten; und steil gegen die Brandung abfallende Küsten werden natürlich am stärksten angegriffen.

Die Höhe der Wellen¹⁾ hängt ab von der Länge des Wasserspiegels in der Windrichtung und von der Stärke des Windes. Die Kraft der Brandung ist am größten dort, wo die Wassertiefe gleich der Wellenhöhe ist²⁾, Steilküsten, auf die hohe Wellen unmittelbar antreffen, sind daher weit stärkeren Angriffen ausgesetzt, als flach ansteigende Küsten, an denen die Wellen ihre Hauptkraft weit vor dem Strande brechen.

Die Stoßkraft der auf das Steilufer aufschlagenden Welle wächst mit der dritten Potenz der Wellenhöhe. Das Wasser wird in alle vorhandenen Fugen mit Gewalt hineingepreßt, die Fugen und Klüfte werden erweitert und das Gestein gelockert und schließlich zerbrochen.

Man hat die Stoßkraft der Wellen mehrfach gemessen. Nach Franzius und Sonne³⁾ rechnet man bei Uferbauten an der Ostsee mit einer größten Druckwirkung von 10 t, an der Nordsee mit 15 t, am Golf von Biskaya mit 18 t je m².

¹⁾ A. Penck, Morphologie der Erdoberfläche II. 1894, S. 465—466.

²⁾ A. Penck, a. a. O. S. 469.

³⁾ Franzius u. Sonne. Der Wasserbau, 3. Abt., 3. Aufl., Leipzig 1901, S. 22.

Weiterhin hat der Engländer Th. Stevenson¹⁾ mit Hilfe eines Meßinstrumentes, das auf dem Prinzip der Federwage beruht, verschiedentlich die Stoßkraft der Brandungswellen gemessen²⁾ und fand z. B. beim Leuchtturm von Skerryvore westlich Schottland eine horizontale Stoßwirkung von 29,7 t je m², bei Dunbar an der Nordseeküste Schottlands 38,3 t je m². Weiterhin beobachtete er bei einem Versuch, daß ein seewärts und tiefer am Ufer aufgestellte Kraftmesser nur halb so große Druckwirkungen zeigte, als ein anderer, der im Gebiet der eigentlichen Brandung aufgestellt war. Transport von großen Gesteinsblöcken von mehreren Tonnen Gewicht auf weitere Entfernung ist während großer Stürme mehrfach berichtet worden. Eine der gewaltigsten beobachteten Wirkungen aber ist die am Wellenbrecher in Wick in Schottland an der nördlichen Nordsee im Dezember 1872³⁾.

Die Wassertiefe im Hafen beträgt 10 m, außerhalb desselben über 30 m. Vor dem Hafen wurde damals ein Wellenbrecher gebaut, der aus drei großen Betonklötzen von je 80—100 t Gewicht bestand. Über diesen wurde ein großer Betonklotz in Situ gegossen, der mit seiner Basis fest verankert war, und dessen Dimensionen $8 \times 13,7 \times 3,5$ m und dessen Gewicht etwa 800 t betrug. Während des Sturmes wurde der große Klotz mit den drei kleineren Klötzen von seiner Basis allmählich durch die Wellen herabgedreht und auf die Innenseite des Hafens geworfen, wo er, noch fest mit seinen Fundamenten verankert, liegenblieb. Die See hatte also ein Gewicht von etwa 1350 t 10 bis 15 m weit von der Stelle bewegt.

Die Schäden, die die Stürme alljährlich an den Küsten Helgolands verursachen, indem die Brandung die hohen Steilufer unterspült und zum Nachstürzen bringt, sind bekannt.

Die der See in der Brandung zur Verfügung stehenden Kräfte sind also außerordentlich groß und könnten schon allein hinreichen, um frisches Gestein allmählich zu zertrümmern; ihre Wirkung wird aber dadurch noch verstärkt, daß im Gebiet der Brandung auch die chemische Verwitterung mit stärkerer Kraft arbeitet, da sich im Seewasser viele Silikate relativ leichter lösen (vgl. S. 390), als in Süßwasser.

Im Gebiet der zeitweiligen Brandung kommt noch die häufige Austrocknung und Durchfeuchtung der Gesteinsoberflächen hinzu, die die Klüfte allmählich weitet, in vielen Gebieten auch im Winter der Spaltenfrost und ferner wirken ganz wesentlich die von den Brandungswellen mitgeführten aus dem Anstehenden gebrochenen Steine, der aus diesen entstandene Kies und Sand als Wurfgeschosse und als Scheuermaterial; alles gröbere wird

¹⁾ Th. Stevenson, Design and construction of harbours. 2. Aufl. 1874.

²⁾ Vgl. O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie, 2. Aufl., Bd.2, 1911, S. 117.

³⁾ O. Krümmel, a. a. O. S. 118.

abgerollt und allmählich zertrümmert, ebenso das anstehende Gestein, und es entsteht schließlich als Endprodukt Sand und Ton.

Einer der ersten, der diese große Bedeutung der Brandung als geologischen Faktor erkannte, war F. v. Richthofen¹⁾; er bezeichnete den Vorgang der Einebnung durch die Brandung als Abrasion, die so entstandenen Flächen als Abrasionsflächen. Für eine Meerestransgression reicht allerdings eine derartige Abrasion allein nicht aus, da die Brandung nur imstande ist, eine flache, annähernd ebene Fläche zu bilden, auf der sich die Wellen allmählich brechen und so ihrer Kraft berauben müssen, die wesentliche Voraussetzung einer Transgression ist das Absinken einer Küste, also ein tektonischer Vorgang.

Eis.

Während das Treibeis nur für den Transport von Gesteinsmaterial Bedeutung hat, leistet das Gletschereis für die Zertrümmerung der Gesteine sehr erhebliche Arbeit. Das Eis der Gletscher steht bekanntlich nicht still, sondern ist entsprechend dem Gefälle seiner Unterlage in langsamer, aber stetiger Bewegung begriffen, ähnlich wie das Wasser im Flusse; es verhält sich bei seiner Bewegung wie ein plastischer Körper; die Erscheinungen der Regelation haben an diesem Verhalten einen wesentlichen Anteil; Mügge²⁾ wies auf die Bedeutung der sich durch Druck im Eis bildenden Translationsflächen hin.³⁾

Von den Talhängen des Gletscherbettes wird dauernd Gestein, meist durch Frostwirkung abgesprengt, und dieses auf, in und unter das Eis gelangende Gesteinsschutt sammelt sich in den sogenannten Obermoränen und Grundmoränen des Gletschers an. Die an der Oberfläche des Gletschers angesammelten Schuttmassen unterliegen keiner, unmittelbar in der Bewegung des Gletschers begründeten Zertrümmerung; dagegen wird das in der Grundmoräne angesammelte Gestein durch die Bewegung und den Druck des auflastenden Gletschereises aneinander gerieben, gerollt, geschrammt und größtenteils zu feinem Material zerrieben, je nach seiner Widerstandsfähigkeit. Das anstehende Gestein des Untergrundes wird durch die Grundmoräne geschrammt, glatt gehobelt und z. T. mit zu Mehl zermahlen.

Das zermahlte Gestein bildet schließlich ein feinerdiges umgeschichtetes Sediment, dessen Bestandteile zunächst chemisch unverändert bleiben

¹⁾ F. v. Richthofen, China, Bd. 2, 1882, S. 766, Führer für Forschungsreisende. Berlin 1886, § 153, S. 356.

Vor ihm hatte A. C. Ramsey (Reports Brit. Assoc. 1847. Transact. S. 66) bereits auf die Einebnung durch Brandung hingewiesen.

²⁾ O. Mügge, zuerst N. Jahrb. f. Min. 1895, II, S. 211.

³⁾ Vgl. auch G. Tammann, Die Aggregatzustände, 1922, S. 198—201.

können, und das mit oft geglätteten und z. T. geschrammten widerstandsfähigen Gesteinsbrocken, den sogenannten Geschieben, durchsetzt ist.

Durch fließendes Wasser erfolgt oft nachträglich eine Aufbereitung in grobes und feines Material.

Die Wirkung des Sandwindes (Korrasion).

Während in niederschlagsreichem Klima die Pflanzendecke den lockeren Boden zusammenhält und seinen Windtransport im wesentlichen verhindert, ergreift in den Trockengebieten, besonders in Wüsten und Halbwüsten der Wind das auf der Oberfläche der Gesteine durch Verwitterungsvorgänge gebildete feinere lockere Material und schafft es fort. Der Vorgang wird als Deflation¹⁾ bezeichnet und ist ein Hauptagens für die Oberflächengestaltung der Wüste. Vom Standpunkt der Verwitterung ist dieser Vorgang zunächst insofern von großer Bedeutung, als er immer wieder alles gröbere Material von der Decke schützender Zerfallsprodukte entblößt und der weiteren Zerstörung durch Verwitterung preisgibt, so daß sich immer neue Zerfallsprodukte bilden können.

Das fortgeführte Material wird vom Wind gegen das Anstehende und die liegeengebliebenen größeren Gesteinsbrocken gejagt und wirkt hier genau wie ein Sandstrahlgebläse, indem er die Oberfläche aller ihm entgegenstehenden Gesteins abschleift, die weichen bei weitem schneller als die harten, so daß die Oberflächen oft eigenartige Reliefs erhalten²⁾. Die bekannten Erzeugnisse dieses Windschliffes (Korrasion Walther) sind namentlich die Windkanter³⁾, Windschliffe, Schleifgrate usw.

Auf dem Windtransport aber vollzieht sich schnell eine Art von Aufbereitung, die der im fließenden Wasser ähnlich ist; ähnlich wie die groben Gerölle im Fluß bewegt sich der relativ schwere Sand nur in geringer Höhe über dem Erdboden dahin, während nur das feinere Material in höhere Luftschichten gelangt und der am höchsten emporgehobene und am weitesten verfrachtete Staub kann mit der Flußtrübe verglichen werden.

Walther⁴⁾ konnte in einem Falle beobachten, daß ein Felsen bis zur Höhe von 15 m über dem Boden vom Sand geschliffen war, darüber hinaus nicht mehr.

Die Bedeutung des Windschliffes für die Verwitterung liegt darin, daß durch den Anprall bereits gelockerter Körnchen vom noch festen Gestein wieder kleinere Splitter losgesprengt werden und daß bei diesem Vorgang das anprallende Körnchen gelegentlich auch zertrümmert werden kann.

¹⁾ J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung, 2. Aufl., S. 164 ff.

²⁾ Vgl. z. B. die schönen Abbildungen bei J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung und bei Er. Kaiser, Diamantenwüste, Berlin 1926.

³⁾ W. Pfannkuch, Geol. Rdsch. 1913, Bd. 4, S. 311—315.

⁴⁾ a. a. O. S. 184.

Chemische Verwitterung.

Allgemeine Vorbemerkung.

Die physikalische Verwitterung ist, wie wir sahen, von verschiedenen Faktoren abhängig, die im wesentlichen auf Bewegungsvorgänge hinauslaufen; sie pflegt nur auf wenige Meter von der Erdoberfläche in das Innere vorzudringen.

Die chemische Verwitterung dagegen hat im Grunde nur einen einzigen Faktor zur Voraussetzung, ohne den alle anderen Agenzien nicht wirksam werden können; dieses eine Grundagens ist das flüssige atmosphärische Wasser. Damit ist auch sofort gesagt, daß chemische Verwitterung nur oberhalb des Gefrierpunktes¹⁾ wirksam sein kann. Eis verhält sich wie irgend ein Gestein und kann chemisch nicht wirken.

Chemische Verwitterung bedeutet die chemische Umwandlung der umwandlungsfähigen Bestandteile der Gesteine in eine neue Form unter dem Einfluß der Atmosphäre. Zersetzung durch Vulkangase gehört also nicht hierher.

Jede chemische Verbindung, somit auch jedes Mineral, hat einen enger oder weiter begrenzten Stabilitätsbereich. Gelangt es außerhalb der Grenzen desselben, so kann es sich auf die Dauer nicht in seiner bisherigen Form halten; es muß sich entweder in eine andere Modifikation umwandeln, d. h. seine Atome im Raumgitter anders anordnen, oder es entsteht eine andere chemische Verbindung, beim Vorgang der Verwitterung z. B. durch Aufnahme von Wasser ins Molekül; die Wirkungen der chemischen Verwitterung sind aber außerordentlich mannigfaltig.

Die zunächst auf die Gesteine am intensivsten wirkende Form des Wassers sind die atmosphärischen Niederschläge, die in Form von Regen, Nebel oder Tau auf die Erdoberfläche niedergehen; Schnee und Hagel müssen erst schmelzen, wenn sie chemische Arbeit leisten sollen.

Ein Teil der Niederschläge verdunstet nach dem Auftreffen auf die Erde wieder, ein anderer Teil fließt oberirdisch ab, ein dritter Teil sinkt in die Erde ein. Das Verhältnis dieser drei Vorgänge zu einander ist bedingt durch das Klima, die Oberflächenformen des Gebietes, endlich durch die

¹⁾ Überall da, wo die Bodenwässer salzreich sind, tritt natürlich nicht ein Gefrieren der gesamten Flüssigkeit bei 0° ein; sondern es scheidet sich zunächst annähernd chemisch reines H₂O als Eis ab, während sich die noch gelösten Salze in dem noch flüssig bleibenden Teil konzentrieren und seinen Gefrierpunkt erniedrigen, und zwar so lange, bis bei einem bestimmten Punkt ein festes physikalisches Gemenge der Stoffe abgeschieden wird.

Die höhere Konzentration der Salze bei niedrigen Kältegraden bewirkt erhöhte physikalische und chemische Wirksamkeit derselben, wenn gleich die elektrolytische Dissoziation bei der verminderten Temperatur ebenfalls zurückgeht; dadurch wird die Wirksamkeit natürlich wesentlich beeinträchtigt.

Größe, Zahl und Form der in den Gesteinen vorhandenen Öffnungen (das Porenvolumen S. 237).

Das in den Erdboden einsinkende atmosphärische Wasser ist beladen mit Gasen, die es aus der Atmosphäre aufnahm und ein mehr oder weniger geeigneter Anteil ist gespalten in freie Ionen; mit steigender Temperatur vermindert sich außerdem die innere Reibung des Wassers, so daß es in engere Hohlräume eindringen und dort wirken kann.

Das Sickerwasser bildet mit den leicht löslichen Bestandteilen der Gesteine Karbonate, namentlich solche von Fe, Mn, Mg, Ca und Alkalien, macht daneben wahrscheinlich größtenteils an Alkali gebundene Kieselsäure frei und führt die löslichen Bestandteile mehr oder weniger vollständig fort; die unlöslichen Anteile bleiben zurück und es können sich beispielsweise Kaolin, Aluminiumhydroxyd, Talk oder ähnliche Mineralien durch Aufnahme von Wasser in ihre Konstitution bilden; diese Umbildung kann mit Volumenzunahme verbunden sein, die unter Umständen das Gestein weiter lockern hilft.

Das mit den gelösten Stoffen beladene Sickerwasser sinkt tiefer in die Erdrinde, nimmt auf seinem Wege neue Bestandteile auf und sammelt sich zum Grundwasser, das somit eine Art konzentrierter Lösung darstellt. Von der Tiefe, in der der Grundwasserspiegel unter der Erdoberfläche liegt, hängt die Länge des Weges ab, den das Sickerwasser zurücklegen muß und damit die Höhe der Zone, in der chemische Verwitterung im engeren Sinne tätig sein kann; unter günstigen Umständen kann ihre Mächtigkeit weit über 100 m betragen.

Ein Teil der vom Wasser aus der Atmosphäre und aus dem Gestein aufgenommenen Bestandteile wirkt bei der weiteren Zersetzung der Gesteine aktiv mit, aber die Zusammensetzung und Wirkung der Lösungen ist sehr verschieden je nach dem Klima.

Meist arbeitet die physikalische Verwitterung der chemischen vor, indem sie im festen Gestein kleine, oft dem bloßen Auge nicht sichtbare Risse, Sprünge und lose Gesteinstrümmer in großer Anzahl schafft, auf denen die atmosphärischen Niederschläge eindringen und chemisch einwirken können. Die physikalische Verwitterung ist also auch da von wesentlichem Einfluß, wo sie nicht ohne weiteres ins Auge fällt.

Die physikalische Verwitterung veranlaßt also den Zerfall, die Zerkleinerung der Gesteine, die chemische Verwitterung dagegen bewirkt die Zersetzung derselben, sie schafft einerseits gelöste Stoffe, die fortgeführt werden und andererseits Lösungsrückstände, die annähernd an ihrem Ursprungsort liegen bleiben. Die Lösungsrückstände der Gesteine ergeben im wesentlichen den Verwitterungsboden, die Lösungen wandern, werden an anderen z. T. räumlich und zeitlich weit entfernten Orten niedergeschlagen und bilden neben den mechanischen Abschlämmassen neue Sedimentgesteine.

Ein sehr wesentlicher Teil der Gesteine an der Erdoberfläche besteht aus Silikaten, aus Verbindungen der Kieselsäure, untergeordnet aus Karbonaten, aus Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Magnesia, Eisen. Während die Verwitterung der Karbonate im wesentlichen in der langsamen Auflösung derselben besteht, werden bei den Silikaten nur gewisse Anteile gelöst, während andere zurückbleiben; und der Anteil des Gelösten und des Rückstandes kann sich je nach dem Klima und je nach den auf die Gesteine einwirkenden Reagenzien vollkommen verschieden gestalten; aus dem gleichen Gestein können unter den verschiedenen Bedingungen vollkommen verschieden Verwitterungsprodukte entstehen.

Die Agenzien der chemischen Verwitterung.

1. Das Wasser und seine Eigenschaften.

Zunächst müssen einige physikalische und chemische Eigenschaften des Wassers ganz kurz erwähnt werden, deren Wesen für die Vorgänge der chemischen Verwitterung von wesentlicher Bedeutung sind.

Wegen der Einzelheiten wird auf die bekannten Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen¹⁾.

A. Die Lösefähigkeit des Wassers.

Wasser hat die Fähigkeit Gase, Flüssigkeiten und feste Körper in sich zu lösen.

Lösung von Flüssigkeiten in Wasser kommen bei den Verwitterungsvorgängen in der Natur im allgemeinen nicht in Frage, wir können sie deshalb hier außer acht lassen.

a) Löslichkeit von Gasen.

Für die Löslichkeit der Gase gilt das Henrysche Gesetz, nach dem sich in einer Flüssigkeit eine um so größere Menge eines Gases löst, unter je größerem Druck das Gas über der Flüssigkeit steht.

Bei gewöhnlichen Verhältnissen sind aber Druck (p) und Volumen (v) eines Gases bei gegebener Temperatur einander umgekehrt proportional, d. h.

$$p \cdot v = \text{annähernd konstant.}$$

Die in einem gegebenen Raum vorhandene Menge eines Gases ist dem Druck proportional. Somit kann man also das Gesetz von Henry auch so fassen, daß unter konstanter äußerer Bedingung in einer gegebenen Flüssigkeitsmenge stets der gleiche Raumteil eines Gases gelöst ist.

¹⁾ z. B.: W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl. 1926.

Eine kurze, sehr übersichtliche Zusammenfassung z. B. in W. Herz, Leitfaden der theoretischen Chemie, 3. Aufl. 1923.

J. Walker, Physikalische Chemie. Deutsch von H. v. Steinwehr. 3. Aufl. Braunschweig 1921.

Die in dem bestimmten Raumteil enthaltene Gasmenge hängt von dem auf ihm lastenden Druck ab, da sich Gase meist in erheblichem Maße komprimieren lassen. Bei mäßigem Druck bewirkt die Verdoppelung des Druckes eine Halbierung des Gasvolumens. Wenn sich also in einer bestimmten Menge Wasser bei Atmosphärendruck 1 g CO_2 löst, so lösen sich bei einem Druck von 2 Atmosphären 2 g CO_2 in derselben Menge Wasser.

Mit steigender Temperatur dehnt sich ein Gas bei gleichbleibendem Druck aus; infolgedessen nimmt die Löslichkeit der Gase im Wasser mit steigender Temperatur ab.

Sind mehrere Gase gleichzeitig neben einander vorhanden, so löst sich jedes in der Flüssigkeit genau in der gleichen Weise, als wenn die übrigen nicht zugegen wären, wie Nernst¹⁾ gezeigt hat.

Gase zeigen außerordentlich große Abweichungen von einander in Beziehung auf die Mengen, die sich bei konstantem Druck und Temperatur in Wasser auflösen. Im allgemeinen ist das Lösungsvermögen gering, z. B. bei den wesentlichen Gasen der Luft. Manche Gase aber dissoziieren im Wasser und zeigen mehr oder weniger saure oder basische Reaktion oder bilden Hydrate; solche Gase lösen sich dann stärker.

Bei der Auflösung der Gase im Wasser wird häufig Wärme entwickelt; diese ist zum Teil dadurch bedingt, daß viele Gase während der Lösung ihr Volumen verringern; dieser Vorgang ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden.

Von den für uns hauptsächlich in Betracht kommenden Gasen lösen sich bei einer Temperatur von 0° C und einem Druck von 760 mm in einem Volumen Wasser folgende Mengen:

O_2	0,049 Vol.	SO_2	79,79 Vol.
H_2	0,021	HCl	517,0
CO_2	1,713	NH_3	1176,0
H_2S	4,67	NO	0,074

Das Wasser besitzt einen ziemlich großen Dampfdruck, der mit der Temperatur erheblich steigt²⁾; d. h. je höher die Temperatur, um so schneller

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 1891, Bd. 8, S. 110.

²⁾ Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei

Temp.	Druck in mm Hg	
0°	4,579	
5°	6,534	Der Verdampfungsprozeß ist eine
10°	9,209	Arbeitsleistung entsprechend der
20°	17,391	Auflösung fester Stoffe, ein Aus-
30°	31,548	dehnungsvorgang, der unter Bin-
50°	91,982	dung von Wärme verlaufen muß.

Daher entzieht das Wasser seiner Umgebung erhebliche Wärmemengen, deren Maß mit steigender Temperatur langsam abnimmt, nämlich z. B. bei 0° 598,2 cal und bei 30° noch 579,6 cal je Gramm verdampfenden Wassers.

kann das Wasser in den Gaszustand übergehen, und die Luft, die sich mit steigender Temperatur ausdehnt, kann im selben Maße größere Mengen Wasser aufnehmen; und zwar kann der Wassergehalt in 1 cbm Luft in Form von Wasserdampf betragen:

bei 10°	9,35 g H ₂ O
15°	12,72
20°	17,12
25°	22,78
30°	30,03.

Im Durchschnitt macht der Wasserdampfgehalt 1 Volumenprozent der Luft aus.

Wird Luft, die mit Wasserdampf annähernd gesättigt ist, abgekühlt, z. B. indem sie in höhere Schichten der Atmosphäre aufsteigt, so wird der in ihr vorhandene Wasserdampf in Form von Tropfen, Wasserdampfbläschen oder Eisnadeln abgeschieden, kondensiert.

Das Wasser verdunstet also auf der Erdoberfläche, steigt in die Atmosphäre empor, kondensiert sich dort z. T. in Form von Wolken und fällt in Form von flüssigen oder festen Niederschlägen auf die Erdoberfläche zurück. Bei diesem Kreislauf hat es reichlich Gelegenheit, sich mit den in der Atmosphäre vorhandenen Gasen zu sättigen, soweit dies unter normalem Druck möglich ist.

Nach der Zusammenstellung von Wegener¹⁾ ist die mittlere Zusammensetzung der Luft am Erdboden bei 760 mm Luftdruck folgende

Stickstoff	N	78,06	Vol. %
Sauerstoff	O ₂	20,90	
Ozon	O ₃	Spur	
Wasserstoff	H	0,0033	
Argon	A	0,937	
Kohlendioxyd	CO ₂	0,029 (var)	
Wasserdampf	H ₂ O	0—4%	
Neon	Ne	0,0015	
Krypton	Kr	etwa 0,0001	
Xenon	X	etwa 0,000005	

Nach der Untersuchung von Wiegand²⁾ nimmt der CO₂-Gehalt der Luft mit der Höhe ab, während die Anteile von H₂, Ne und He in geringem Maße steigen.

Alle diese Gase kann das Wasser in sich auflösen, bereits bei seinem Aufenthalt in der Luft, wenn es in Form massenhaft angehäufter Bläschen Wolken bildet und besonders wenn es in Form von Regentropfen oder als

¹⁾ A. Wegener, Zeitschr. anorg. Chem. 1912, Bd. 75, S. 107.

²⁾ A. Wiegand, Phys. Zeitschr. 1916, Bd. 17, S. 396—400.

Schneeflocken nach einem mehr oder weniger langen Weg durch die Luft auf die Erde fällt. Und zwar scheint nach den bisher vorliegenden Analysen von Luft, die aus Regenwasser aufgefangen wurde, die Absorption der einzelnen Gase im Regenwasser selektiv zu erfolgen.

Zunächst löst sich die Luft im ganzen in folgenden Mengen im Wasser auf¹⁾:

Temperatur	Auf 1 Vol Wasser
0°	0,02885 vol
10°	0,02268
20°	0,01871
30°	0,01607.

Von den an der Zusammensetzung der Luft teilnehmenden Gasen scheiden zunächst die Edelgase (Ar, Ne, Kr, X, He) aus, da sie sich nach unseren bisherigen Kenntnissen nicht an den Verwitterungsvorgängen beteiligen; es bleiben also für uns im wesentlichen Stickstoff, Sauerstoff, und Kohlendioxyd; diese Gase lösen sich im einzelnen unter Atmosphärendruck in folgenden Mengen im flüssigen Wasser:

Temperatur	N ₂ (98,815 vol% N ₂ , 1,185 vol % Ar)	O ₂	CO ₂
0°	0,02359	0,04889	1,713
10°	0,01861	0,03802	1,194
20°	0,01545	0,03103	0,878
30°	0,01342	0,02616	0,665

Außerdem bilden sich gelegentlich in der Luft Ozon (O₃) und Ammoniak (NH₃), die sich ebenfalls und zwar recht reichlich im Wasser lösen:

NH ₃		O ₃	
0°	1176 vol	0°	0,494
20°	702	18°	0,454.
28°	586		

Sauerstoff löst sich im Wasser also etwa in der doppelten Menge, wie Stickstoff; und in Einklang damit stehen die bekannten und oft zitierten Analysen von Bunsen²⁾, welcher aus Regenwasser aufgefangene Luft analysierte und zu folgendem Ergebnis kam:

Temperatur	N ₂	O ₂	CO ₂
0°	63,20 vol %	33,88 vol %	2,92 vol %
10°	63,49	34,05	2,46
20°	63,69	34,17	2,14.

¹⁾ Diese und die folgenden Angaben nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923, Bd. 1, S. 763—769.

²⁾ R. Bunsen, Liebigs Annalen 1855, Bd. 93, S. 48.

b) Löslichkeit fester Stoffe.

Im chemisch reinen Wasser sind theoretisch alle Mineralien löslich, auch die, die bei Laboratoriumsversuchen infolge der relativ kurzen Einwirkung des Wassers und der noch immer quantitativ begrenzten Meßmethoden als unlöslich erscheinen.

Über die Theorie des Lösungsvorganges vgl. die angegebenen Lehrbücher. Es kann in diesem Zusammenhang nicht näher darauf eingegangen werden. Erwähnen können wir hier nur einige wichtige Grundsätze, die u. a. auch bei der Bildung und Ausscheidung der Salze von wesentlicher Bedeutung sind.

Gelangt ein fester Körper, beispielsweise ein leicht löslicher Kochsalzkristall, in Wasser, so tritt er zunächst nur mit geringen Teilen der Lösung in Berührung; nach einiger Zeit aber finden wir, daß der feste Kristall verschwunden ist und daß das Kochsalz vollkommen gleichmäßig durch die ganze vorhandene Menge des Lösungsmittels verteilt ist entgegen der Schwerkraft. Man bezeichnet diesen Vorgang als Diffusion; die Kraft, die die einzelnen Lösungsmoleküle auseinander treibt, heißt der osmotische Druck. Dieser ist bestrebt, die Konzentration des gelösten Stoffes gleichmäßig zu verringern. Der Diffusionsdruck der löslichen Körper ist sehr verschieden und kann auf mehrere Arten gemessen werden.

Die meisten in der Natur auftretenden Lösungen sind sehr verdünnt, d. h. es sind in ihnen weit geringere Mengen von festen Stoffen gelöst, als möglich wäre. Auf sie ist also die van t'Hoff'sche Theorie der verdünnten Lösungen anzuwenden. Nach dieser Theorie ist der gelöste Stoff im Lösungsmittel in molekulähnliche Teilchen aufgespalten. Er verteilt sich also in der Lösung wie ein Gas und die beim Auflösen entstehenden Teilchen führen im Lösungsmittel Bewegungen aus, wie sie von den Gasgesetzen gefordert werden. Diese gewöhnlich als „Lösungsmoleküle“ bezeichneten Teilchen sind aber, wie wir nachher bei der Besprechung der Hydrolyse sehen werden, nicht einfache Moleküle, sondern zusammengesetzt; sie bestehen nämlich aus Molekülen des gelösten Stoffes, die sich mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden haben. Durch diese wechselseitige Umsetzung werden die Eigenschaften der Lösung verändert.

Mit der Konzentration der Lösung wächst der osmotische Druck, mit anderen Worten: je größer die Konzentration, um so kleiner ist das relative Volumen der Lösung, und wir haben auch hier wieder die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gasgesetzes: Druck (p) und Volumen (v) sind einander umgekehrt proportional, d. h. $p \cdot v = \text{konstant}$.

Konzentrierte Lösungen zeigen ein von diesem einfachen Verhältnis abweichendes Verhalten, das ähnlich wie bei den Gasen durch mehrere Gründe bedingt ist, z. B. Bildung von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper, gegenseitige Störung der Moleküle usw.

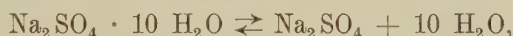
Im allgemeinen ist die Auflösung der festen Stoffe mit einer Bindung von Wärme verknüpft, sie erfolgt unter Temperaturniedrigung; löst man eine bestimmte größere Menge eines Salzes in Wasser unter Zuführung von Wärme von außen, so steigt die Temperatur in dem Lösungsgefäß viel langsamer, als in einem Gefäß mit reinem Wasser, dem die gleiche Wärmemenge zugeführt wird; ein großer Teil der zugeführten Wärme wird für die Lösung des Salzes verwendet.

Wird umgekehrt bei der Auflösung eines Stoffes Wärme entwickelt, so vermindert sich die Löslichkeit des Stoffes mit steigender Temperatur.

Eine Lösung wird als gesättigt bezeichnet, wenn sie von der Substanz eines Körpers so viel in sich aufgenommen hat, daß sie bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen bei weiterer Berührung mit dem löslichen Stoff nichts mehr davon aufnimmt und die gelösten Mengen sind unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen stets konstant. Im allgemeinen nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit zu; so lösen sich z. B.

	NaCl	K ₂ SO ₄
bei 0°	26,3%	6,89%
bei 100°	28,1%	18,6 %

Abweichend von dieser Regel verhält sich das in der Natur so häufige Natriumsulfat, dessen Löslichkeitsverhältnisse ziemlich verwickelt sind. Die Löslichkeit des gewöhnlichen Glaubersalzes (Na₂SO₄, 10 H₂O) nimmt zunächst mit steigender Temperatur stark zu; bei 0° lösen 100 g Wasser 5,0 g, bei 30° dagegen 40 g des Salzes, bei einer Temperatur von 32,384° C aber verliert das Glaubersalz sein Wasser, es entsteht wasserfreies Sulfat,



von dem die Lösung bei 35° noch 49,4 g, bei 100° aber nur noch 42,7 g enthält; die Löslichkeit dieses Salzes steigt mit fallender Temperatur, eine solche Lösung wird also bei Abkühlung immer ungesättigter an Na₂SO₄. Erst durch die Zuführung von Glaubersalzkeimen, also dem Hydrat, kristallisiert das Hydrat wieder aus. Das stets im labilen Gleichgewicht befindliche Hydrat mit 17 Mol. H₂O kann für unsere Zwecke unberücksichtigt bleiben.

Die Lösungsgeschwindigkeit hängt in gewissem Grade von der Größe der Oberfläche ab, die ein fester Stoff dem Lösungsmittel darbietet; er löst sich um so schneller, je feiner verteilt er ist; das ist namentlich für schwerlösliche Stoffe wichtig. So wird die Löslichkeit mancher Körper durch sehr weit getriebene Zerkleinerung wesentlich erhöht.

So beobachtete z. B. Hulett¹⁾, daß beim Zerreiben von BaSO₄- und CaSO₄-Teilchen die elektrische Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösung steigt und er fand, daß sich bei 25° in 1 l H₂O 2,085g Gips lösen bei einem Korn-

¹⁾ G. A. Hulett, Zeitschr. phys. Chem. 1901, Bd. 37, S. 385; 1904, Bd. 47, S. 357.

durchmesser von 0,004 mm, dagegen lösen sich bei einer Korngröße von 0,0006 mm 2,476 g. Bei dem schwerlöslichen Baryumsulfat läßt sich die Löslichkeit durch Verringerung der Korngröße von 1,8 μ auf 0,1 μ fast verdoppeln.

Von den zahlreichen Erklärungen, die zur Deutung dieser Erscheinung versucht wurden, scheint die beste die von Tammann¹⁾ zu sein; er nimmt an, daß beim Zerreiben eines Kristalls Trümmer von Atomkomplexen entstehen können, die noch während des Zerreibens in die gesättigte Lösung übergehen und dadurch deren Leitfähigkeit erhöhen.

B. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers.

Eine für die chemische Wirksamkeit des Wassers sehr wichtige Eigenschaft ist seine Fähigkeit, sich in allerdings geringem Ausmaße in seine freien Ionen zu spalten, nämlich in das elektrisch positiv geladene Kation H⁺ (Wasserstoff) und das negativ geladene Anion OH⁻ (Hydroxyl). Weiterhin ist nach Nernst²⁾ eine in äußerst geringem Maße auftretende weitere Spaltung des Hydroxylions in O²⁻ + H⁺ anzunehmen. Kohlrausch und Heydweiller³⁾ machten auch die Dissoziation $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ wahrscheinlich.

Diese Zerlegungen treten aber nur in untergeordnetem Ausmaße auf und die wesentliche Dissoziationsgleichung des Wassers ist ausgedrückt durch



Durch diese Dissoziation ist die allerdings äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit des chemisch reinen Wassers bedingt, die nach den Messungen von Kohlrausch und Heydweiller⁴⁾ bei 18° zu $0,0384 \times 10^{-6}$ rezipr. Ohm je ccm berechnet wurde.

Die dissoziierte Wassermenge ist sehr gering. Nach Kohlrausch und Heydweiller sind in etwa 13 Mill. Litern chemisch reinen Wassers bei 0°

1 g H⁺-Ionen und
17 g OH⁻-Ionen

vorhanden.

Mit der Temperatur steigt diese Dissoziation des Wassers aber erheblich, wie die folgende Tabelle zeigt. In dieser bedeutet C_H die Konzentration der H⁺-Ionen im Liter; K ist die Dissoziationskonstante des Wassers, die das Produkt der Konzentration der freien Ionen $[\text{C}_\text{H}] \times [\text{C}_\text{OH}^-] = \text{K}$ angibt: dieses Produkt ist nach dem Massenwirkungsgesetz im Wasser und in verdünnten wäßrigen Elektrolytlösungen für jede Temperatur konstant.

¹⁾ G. Tammann, Zeitschr. anorg. Chem. 1923, Bd. 130, S. 87.

²⁾ W. Nernst, Ber. d. Chem. Ges. 1897, Bd. 30, S. 1555.

³⁾ F. Kohlrausch und Heydweiller, Wiedem. Ann. 1894, Bd. 53, S. 209 und Zeitschr. phys. Chem. 1894, Bd. 14, S. 317.

⁴⁾ F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Zeitschr. phys. Chem. 1894, Bd. 14, S. 317.

Temperatur	$C_{H^+} \times 10^7$	$K \times 10^{14}$	Autor
0°	0,37	0,136	R. Lorenz und A. Böhi.
10°	0,56	0,32	Kohlrausch u. Heydweiller, Zeitschr. phys. Chem. 1894, S. 330.
18°	0,85	0,716	
25°	1,10	1,216	
30°	1,74	1,32	
40°	1,98	3,935	
50°	2,96	8,75	R. Lorenz u. A. Böhi, Zeitschr. phys. Chem. 1909, Bd. 66, S. 748.
60°	3,55	12,62	
70°	4,61	21,24	
80°	5,92	35,04	
90°	7,30	53,33	
100°	6,9	48,0	A. Noyes, Y. Kato, R. B. Sosman, Zeitschr. phys. Chem. 1910, Bd. 73, S. 20.
156°	14,9	223,0	
218°	21,5	461,0	
306°	13,0	168,0	

Setzt man also die H-Ionenkonzentration im Wasser bei 0° = 1, so ist sie bei 10° bereits = 1,5, bei 25° = 3, bei 30° = 4,7, bei 40° das 5,3 fache des Betrages bei 0°.

„Ein arktischer Boden mit etwa 10° Mitteltemperatur und vier frostfreien Monaten würde nur $\frac{1}{20}$ der Verwitterung erleiden, welche ein tropischer Boden von 30° Mitteltemperatur und 12 Monaten frostfreier Zeit erfährt.“ (Ramann, Bodenbildung 1919, S. 9).

Daß das Wasser bei dieser Dissoziation weder sauer noch alkalisch reagiert, liegt daran, daß die Kationen und Anionen ja stets gleichzeitig vorhanden sind; sie heben sich also in ihrer Wirkung zunächst gegenseitig auf, neutralisieren sich, sind aber für den Vorgang der Hydrolyse von ausschlaggebender Bedeutung.

Erst wenn freie Wasserstoff-Ionen oder Hydroxyl-Ionen im Überschuß auftreten, kann eine wässrige Lösung sauern oder alkalischen Charakter zeigen.

C. Hydrolyse.

Während des Vorganges der Lösung zerteilen sich die Stoffe im Lösungsmittel in Form von elektrisch positiv und negativ geladenen Teilchen, die als Ionen bezeichnet werden. Diese entgegengesetzt geladenen Ionen suchen sich nun gegenseitig anzuziehen, sich gegenseitig zu beeinflussen und es hängt von der Leitfähigkeit des Lösungsmittels (Mediums) ab, wie weit diese gegenseitige Beeinflussung möglich ist. Je geringer die Leitfähigkeit des Mediums ist, um so geringer ist die wechselseitige Beeinflussung der in

ihm befindlichen Ionen; diese werden durch das zwischen ihnen befindliche Lösungsmittel mehr oder weniger gegeneinander isoliert. Ein solches schlecht leitendes Medium ist das Wasser. Die in wässrigen Medien abgetrennten Ionen bleiben also zunächst frei in Lösung.

Nun gibt es gewisse Verbindungen, die in wässriger Lösung freie Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen; diese Verbindungen bezeichnet man als Säuren und das, was man gewöhnlich als „Säurewirkung“ bezeichnet, ist die Wirkung der in der Lösung vorhandenen freien Wasserstoff-Ionen. Ist der Gehalt an Wasserstoff-Ionen in einer gegebenen Volumeneinheit der gleiche, so ist die Säurewirkung auch die gleiche. Die gelösten Stoffe sind in der Lösung im allgemeinen aber nicht vollständig, sondern nur zu einem Teil in Ionen dissoziiert und die Dissoziation steigt mit der Verdünnung und ist von der Temperatur abhängig. Je mehr freie Wasserstoffionen bei gleicher Konzentration abgespalten werden, um so stärker ist die Säure. Salzsäure z. B., die bereits bei hoher Konzentration weitgehend in freie H^+ - und Cl^- -Ionen gespalten ist, ist eine starke Säure, Kohlensäure dagegen ist bei gleicher Konzentration nur sehr wenig dissoziiert und deshalb eine schwache Säure.

Ganz ebenso bezeichnet man diejenigen Stoffe, die freie OH^- -(Hydroxyl-) Ionen in Lösung abspalten, als Basen, und ihre Stärke richtet sich nach der bei gleicher Konzentration in der Volumeneinheit vorhandenen Menge von OH^- -Ionen. Natronlauge ($NaOH$) z. B. ist eine starke Base, weil sie in Lösung reichlich OH^- -Ionen in Freiheit setzt, während andere, z. B. das Ferrihydroxyd $[Fe(OH)_3]$ fast ganz undissoziiert bleibt, also eine schwache Base darstellt.

Säuren setzen also bei der Hydrolyse H^+ -Ionen in Freiheit, Basen dagegen OH^- -Ionen.

Die Salze trennen sich bei der Hydrolyse in verdünnten Lösungen in ein Säureradikal [Anion($'$)] und ein Basisradikal [Kation($'$)], die mit den freien -Ionen des Wassers zusammentreten, und zwar setzt das Wasser bei diesem Hydrolysevorgang neben seinen schon vorhandenen Ionen noch weiterhin ebenso viel neue in Freiheit, wie freie Ionen des Salzes in Lösung gehen.

Starke Säuren liefern mit starken Basen Neutralsalze, d. h. solche, deren Lösungen neutral, also weder sauer noch basisch reagieren.

Chlornatrium $NaCl$ z. B. dissoziiert bei der Lösung in $Na^+ + Cl^-$. Diese Ionen setzen sich wechselseitig mit den freien Ionen des Wassers H^+ und OH^- um, indem das Kation Na^+ mit dem Anion des Wassers OH^- zusammentritt, Cl^- dagegen mit dem Kation des Wassers H^+ . Es entsteht einerseits HCl (Salzsäure), die eine starke Säure ist, andererseits $NaOH$ (Natronlauge) eine starke Base, also beide stark dissoziiert. Säure und Base gleichen sich in diesem Falle völlig aus, die Lösung reagiert neutral.

Entsteht dagegen aus den Ionen des Salzes mit denen des Wassers eine starke Säure und eine wenig dissoziierte Base, so bleiben die freien H^+ -Ionen in Lösung, während die OH' -Ionen gebunden werden. Die Lösung reagiert daher sauer. Ferrichlorid ($FeCl_3$) z. B. zerfällt mit den Ionen des Wassers in 3 HCl , Salzsäure, die stark dissoziiert ist, während $Fe(OH)_3$ eine fast undissoziierte schwache Base ist, die sich im Kolloidzustande befindet.

Bleibt die sich bildende Säure wenig dissoziiert, während die Base reichlich OH' -Ionen abspaltet, so reagiert die Lösung basisch: Natriumkarbonat (Na_2CO_3) bildet mit Wasser also die stark dissoziierte $NaOH$ (Natronlauge) und die schwache Kohlensäure H_2CO_3 .

Diese Dissoziation der Salze in ihre Ionen ist auch der Grund, weshalb bei den Wasseranalysen nur die in der Lösung vorhandenen Ionen gegeben werden (vgl. das deutsche Bäderbuch); aus diesen wird dann erst durch Kalkulation die Menge der vorhandenen Salze berechnet.

Auch der Verlauf chemischer Reaktionen findet nur zwischen den freien Ionen statt; sind die Ionen von Verbindungen, die in einer Lösung vorhanden sind, mit einander in Reaktion getreten, haben sie z. B. ein neues, nicht mehr dissoziiertes Fällungsprodukt gebildet, so müssen die in Lösung befindlichen Körper neue Ionen abspalten, um die für die Lösung geforderte Anzahl freier Ionen aufrecht zu erhalten, so lange bis alle reaktionsfähigen Ionen in der Lösung verbraucht sind.

Da die im Verlaufe der Verwitterung sich bildenden Lösungen fast stets eine erhebliche Anzahl verschiedener Stoffe gelöst enthalten, so verlaufen oft mehrere chemische Reaktionen zwischen den Stoffen neben einander. Die Richtung des Verlaufes der einzelnen Reaktionen wird dabei von der Konzentration der in der Lösung enthaltenen Stoffe beeinflusst, entsprechend dem Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Die saure oder basische Reaktion der Lösungen drückt man durch die Konzentration der Wasserstoff-Ionen aus; überschreitet diese 10^{-6} , so reagiert die Lösung sauer, sie färbt sich mit Lakmus deutlich rot; sinkt sie unter 10^{-8} , während die Konzentration der OH' -Ionen 10^{-6} erreicht, so färbt sich die Lösung deutlich blau (das Zeichen für alkalische Reaktion); bei dazwischen liegenden Konzentrationen zeigt die Lösung Purpurfarbe und wird als „neutral“ bezeichnet. Der wahre Neutralitätspunkt liegt aber bei $10^{-6,9}$.

Häufig werden auch nur die Logarithmen der Volumina angegeben, die je 1 g H^+ -Ionen enthalten; der so erhaltene „Wasserstoff-Exponent“ wird mit P_H bezeichnet. Dieser Exponent gibt zugleich das Maß der OH' -Ionenkonzentration an, weil ja in wäßriger Lösung das Produkt $H \times OH$ konstant ist. $P_H = 7$ zeigt neutrale Reaktion an, Zahlen über 7 sind bezeichnend für alkalische Reaktion, solche unter 7 für saure.

D. Die Wirkung der Hydrolyse auf die Löslichkeit der Silikate.

Während ein Teil der Mineralien, z. B. viele Karbonate, Chloride, Sulfate in ausreichenden Mengen von Wasser unmittelbar und z. T. in erheblichen Mengen löslich ist, sind die gesteinsbildenden Silikate, die den Hauptteil der äußeren Erdrinde ausmachen (Teil I.), bei gewöhnlichem Druck und niederen Temperaturen nicht imstande, sich als solche in merklichen Mengen in reinem Wasser zu lösen. Scheinbar übt das Wasser eine Art von Zersetzung auf diese Silikate aus, indem es gewisse Bestandteile aus ihnen heraus zu lösen scheint, während ein anderer Teil der Bestandteile zurückbleibt und den Verwitterungsrückstand bildet.

Nach der heute herrschenden Theorie von der Hydrolysewirkung des Wassers aber müssen wir uns den Verwitterungsvorgang folgendermaßen vorstellen:

Die Silikate gehen zunächst durch die ständige Einwirkung des Wassers offenbar als solche in Lösung in so geringen Mengen, daß sie mit den bisher bekannten analytischen Methoden nicht nachweisbar sind. Dieser geringen gelösten Mengen bemächtigt sich sofort der elektrolytisch gespaltene Anteil des Wassers (S. 263) und zerlegt die in Lösung befindlichen Silikatmoleküle in gewisse leicht- und schwerlösliche Anteile.

Zu den leichtlöslichen Bestandteilen gehören namentlich die einwertigen Elemente K und Na sowie die zweiwertigen Ca und Mg, die mit den OH'-Ionen des Wassers sogenannte freie Basen bilden, d. h. stark dissoziierte Verbindungen, die durch die hohe Menge freier OH'-Ionen stark basisch reagieren; sie sind in relativ großen Mengen in reinem Wasser löslich und können deshalb längere Zeit in merklichen Mengen in molekularer Lösung leicht beweglich bleiben. Mit der fast überall im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure liefern sie ebenfalls alkalisch reagierende Karbonate.

Innen gegenüber stehen diejenigen Anteile der Silikatmoleküle, die im Wasser nur in geringen Mengen molekular löslich sind und deren Lösungen daher Neigung zeigen selbst bei relativ geringer Konzentration in kolloid — gelöste Verbindungen überzugehen, die also schwerer beweglich und weniger reaktionsfähig sind. Zu diesen gehören in erster Linie die Kieselsäure und die Tonerde, die deshalb häufig den Verwitterungsrückstand bilden. Das am schwersten zu transportierende Element scheint die Tonerde zu sein, da wir in fast allen Verwitterungsprodukten, deren Ursprungsgesteine Tonerde enthielten, auch Tonerde in reichlichen Mengen wiederfinden, während die Kieselsäure der Silikate unter gewissen Bedingungen relativ leicht löslich werden und völlig aus dem Verwitterungsprodukt auswandern kann.

Zwischen diesen beiden Gruppen stehen die Schwermetalle Fe und Mn, die in den Silikaten meist in zweiwertiger Form vorhanden sind und im Laufe der Verwitterungsvorgänge häufig als Hydroxyde in die dreiwertige

(bzw. Mn in die vierwertige) Form übergeführt werden können. Diese Umwandlung geschieht meistens unter Beihilfe der Kohlensäure, die mit beiden Metallen zunächst Ferro- bzw. Manganokarbonat bildet, das bei Sauerstoffzutritt die Oxyde in kolloider Form ausscheidet. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß namentlich das häufigere Eisen auch in den Rückstandslösungen auch als Oxydul vorhanden sein kann, wenn ein genügender Sauerstoffzutritt verhindert wird. Beide Metalloxyde sind in reinem Wasser schwer löslich und bilden stets kolloide Lösungen. Durch ihre Verwandtschaft zur Kohlensäure aber sind sie unter den bei der Verwitterung auftretenden Bedingungen viel leichter beweglich als im allgemeinen Si und Al.

In der Praxis liegt also tatsächlich eine Spaltung der Silikate durch die Verwitterungsvorgänge in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil vor.

Die Tatsache der wenn auch geringen Zersetzlichkeit der Silikate durch Wasser ist lange bekannt und die erste Beobachtung über derartige Lösungsvorgänge dürfte von Forchhammer¹⁾ angestellt sein, der fand, daß sich bei erhöhter Temperatur (125° und 220°) aus Orthoklas durch reines Wasser Alkalisilikat herauslösen läßt.

Weitere qualitative Untersuchungen von Kenngott²⁾ und zahlreichen späteren Forschern³⁾ zeigten, daß fast alle Silikate in Berührung mit Wasser auf Lakmus oder Phenolphthalein einwirken.

Die größere Zahl der Silikate zeigt bei Berührung mit Wasser alkalische Reaktion, wie z. B. die Zusammenstellung von F. W. Clarke, U. S. Geol. Survey 1900, Bulletin 167, S. 156 zeigt. Beim Zermahlen von Orthoklas für die Porzellanfabrikation entstehen sogar durch feuchtes Zermahlen stark alkalische Laugen, die sich sehr unangenehm bemerkbar machen, so daß man Trockenmahlung anwenden muß⁴⁾.

Doch gibt es auch solche, die scheinbar sauer reagieren. Cornu⁵⁾ untersuchte die Ursachen dieser sauren Reaktion und glaubte nachweisen zu können, daß bereits die Bildung einer ganz geringen Menge des Silikats $H_4Al_2Si_2O_9$ (Kaolinit) genügt, um eine genügende Menge von H^+ -Ionen abzuspalten, d. h. um eine saure Reaktion hervorzurufen. Aus seinen weiteren Untersuchungen folgerte er, daß sämtliche Minerale der Kaolin- und Pyrophyllitgruppe deutlich sauer reagieren, ebenso eine Anzahl von Mineralien der Glimmergruppe, die dem Kaolin nahestehen; am stärksten sauer reagierte von ihm geprüfter Nontronit ($H_4Fe_2Si_2O_9$).

¹⁾ P. Forchhammer, Poggend. Ann. 1835, Bd. 35, S. 353 ff.

²⁾ A. Kenngott, N. Jahrb. 1867, S. 77 und 769.

³⁾ Vgl. z. B. die historische Zusammenstellung bei F. Cameron und J. Bell, U. S. Bureau of Soils, Bull. 30. 1905, S. 12 und bei F. Cornu, Tschemm. Mitt. 1905, Bd. 24, S. 419.

⁴⁾ E. Ramann, Zentralbl. f. Min. 1921, S. 240.

⁵⁾ F. Cornu, Tschemm. Mitt. 1905, Bd. 24, S. 417—433.

Diese Beobachtungen von Cornu sind von mehreren Seiten angezweifelt bzw. als unrichtig erkannt worden.

Niggli und Johnston¹⁾ wiesen darauf hin, daß bei der Versuchsanordnung von Cornu die atmosphärische Kohlensäure Anteil an den Reaktionen nehmen konnte; daher sind wahrscheinlich manche der sauren Reaktionen auf ihr Konto zu setzen. Oft werden vielleicht erst Zersetzungsprodukte der Silikate bei ihrer Hydrolyse die Reaktionen hervorrufen. Weber²⁾ führt die saure Reaktion des Kaolins auf saure Salzlösungen, z. B. Spuren von Eisensulfat zurück, das sich durch Zersetzung von geringen Mengen von FeS_2 bildet, die dem Kaolin beigemengt waren.

Auffällig an den Versuchen von Cornu war schon, daß manche Mineralien bei seinen Versuchen sowohl sauer wie basisch reagieren konnten; dadurch war schon die Wahrscheinlichkeit einer Verunreinigung gegeben.

Wir dürfen also annehmen, daß die Silikate, mindestens die gesteinsbildenden, bei der Einwirkung des Wassers und scharfer Säuren derart in ihre Bestandteile zerfallen, daß mehr oder weniger leichtlösliche, basisch reagierende Verbindungen und daneben schwerlösliche, vorwiegend Kieselsäure und Tonerde abgeschieden werden. Ramann³⁾ hat diese Vorgänge sehr übersichtlich am Beispiel eines Natriummetasilikats dargestellt, die wegen ihrer Anschaulichkeit hier mitgeteilt werden soll:

1.	2.	3.
Hydrolyse	Karbonatwirkung	Hydrokarbonatwirkung
Na_2SiO_3	Na_2SiO_3	Na_2SiO_3
$\text{OH}' + \text{H} \cdot$	$\text{CO}_3'' + \text{H} \cdot + \text{H} \cdot$	$\text{CO}_3\text{H} + \text{H}$
$\text{OH}' + \text{H} \cdot$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{CO}_3\text{H} + \text{H}$
$2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiO}_3$	$+ 2\text{O H}' + 2 \text{H} \cdot$	$2 \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$
ionisiert in	$2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{SiO}_3$	zerfällt in
$2 \text{Na} \cdot + \text{OH}'$	ionisiert	$\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	ionisiert u.	(weiter wie 2)
	in	
	zerfällt in	
	$2(\text{Na} \cdot + \text{OH}') \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	

Nach den bisher vorliegenden Versuchen sieht es allerdings so aus, als ob die rein hydrolytische Einwirkung des Wassers nicht ganz reibungslos nach der Theorie verläuft.

Die von Cushman⁴⁾ mitgeteilten Versuche, die Ramann als Stütze für seine Hydrolysetheorie heranzog, bleiben hier außer Betracht, weil

¹⁾ P. Niggli und J. Johnston, N. Jahrb. f. Min. 1914, Bd. 37, S. 530.

²⁾ E. Weber, Ber. Freiburger Geol. Ges. 1920, 8, S. 50—61.

³⁾ E. Ramann, Zentralbl. f. Min. 1921, S. 240.

⁴⁾ A. S. Cushman, U. S. Dep. Agr. Bureau of Chem. 1905, Bull. 92. Cushman und P. Hubbard, U. S. Dep. Agr. Office publ. roads 1907. Bull. 28 (vorhanden in der Landesbibliothek Stuttgart). Journ. Am. Chem. S. 1908, Bd. 30, S. 779.

Cushman fast stets nur die in Lösung gegangenen Alkalien bestimmte, aber auf die Bestimmung der übrigen etwa in Lösung gegangenen Stoffe verzichtete; man erhält dadurch kein klares Bild über die wahre Wirkung der Hydrolyse.

Als Beispiel sollen einige der zahlreichen mit Orthoklas angestellten Versuche genommen werden¹⁾.

Wenn es auch leider an systematischen Versuchsreihen über die Einwirkung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen am gleichen Mineral fehlt, so scheinen doch die Ergebnisse von Daubrée²⁾ und Thugutt³⁾ einen Fingerzeig zu geben.

Daubrée behandelt nämlich 3 kg Orthoklas aus der Gegend von Limoges in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur mit 5 l reinem Wasser 192 Stunden lang und fand in der resultierenden Lösung je 1 Liter

SiO ₂	0,02 g	
Al ₂ O ₃	0,03 g	
K ₂ O	2,52 g	
also im ganzen	2,57 g gelöste Bestandteile.	

Er bemerkte übrigens bei seinem Versuch, daß die Lösung des Komponenten sehr viel schneller und stärker vor sich geht, wenn die mechanische Zertrümmerung und die Einwirkung des Wassers gleichzeitig erfolgen; trocken zerriebener Feldspat zeigte kaum merkliche Beeinflussung durch Wasser.

Thugutt benutzte Orthoklas von Hornberg bei Karlsbad und stellte seine Versuche bei einer Temperatur von 200° au, also mit Wasser, das außerordentlich viel stärker dissoziiert war als bei der Verwitterung. Er erhielt ein deutlich opalisierendes Sol als resultierende Lösung und gibt die Zusammensetzung des frischen Orthoklases (a), des wasserunlöslichen Rückstandes (b) und des kolloidgelösten Teiles ohne Wasser (c) folgendermaßen an:

	a	b	c
SiO ₂	65,10	63,62	66,76
Al ₂ O ₃	18,46	18,88	—
Fe ₂ O ₃	0,13	—	—
CaO	0,10	—	—
K ₂ O	13,44	13,26	11,53
Na ₂ O	2,53	2,47	3,56
H ₂ O	0,28	1,73	—
	100,04	99,96	

¹⁾ Vgl. auch die Zusammenstellung bei C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1917, Bd. 2, II, S. 529 ff.

²⁾ A. Daubrée, Comptes rend. 1867, Bd. 64, S. 339.

³⁾ St. Thugutt, C. R. Soc. sci. Varsovie 1913, Bd. 6, S. 633 und 653.

Nach diesen Angaben scheint es, daß beim Orthoklas Aluminium nicht in merklichen Mengen in Lösung gegangen ist; es hat sich offensichtlich im ungelösten Rückstande angereichert.

Zu ähnlichem Ergebnis kam Doelter¹⁾ beim Anorthit vom Vesuv; bei einer Temperatur von 80° löste reines Wasser aus demselben „deutliche Mengen“ von Kieselsäure (0,03%) und Kalk, dagegen nur eine Spur von Tonerde. Vermutlich ist dieses Ergebnis z. T. in den geringen Alkalimengen begründet, die in den Anorthiten vom Vesuv vorhanden sind.

Albit dagegen scheint sich nach den Versuchen von Thugutt²⁾ und Morozewicz³⁾ in Beziehung auf die Löslichkeit der Tonerde und der Alkalien anders zu verhalten. Aus den von diesen Forschern angestellten Versuchen geht hervor, daß beim Albit neben Kieselsäure sehr wesentliche Mengen von Al_2O_3 in Lösung gehen, und daß im Gegensatz zum Orthoklas der unlösliche Rückstand sogar reicher an Alkali (Na_2O) ist, als der frische Albit; die Lösung ist keine echte, sondern eine kolloide.

Positive Schlüsse aus diesen Versuchen zu ziehen, wäre sicher verfehlt, da Material und Versuchsbedingungen der einzelnen Forscher offenbar sehr ungleich und vielleicht auch ungleichwertig waren, so daß die Vergleiche mangelhaft bleiben. Doch gewinnt man eigentlich den Eindruck, daß zunächst die Alkalien in Lösung gehen und daß die so entstandene basisch reagierende Lösung dann auf die Kieselsäure einwirkt, während die Tonerde zunächst ziemlich indifferent liegen bleibt und nur Wasser aufnimmt. Es würde sich also möglicherweise auch um einen selektiven Abbau des Kristallgitters der Silikate handeln können, der allmählich zum völligen Zusammenbruch desselben führt, und der im wesentlichen durch die Hydroxylionen des Wassers veranlaßt wird. Das Wasserstoffion dagegen bleibt gebunden, weil es beim Zerfall der Kieselsäure und der Kohlensäure Wasser bildet, wie die oben angeführten schematischen Beispiele Ramanns zeigen.

Ganz besonders ausgesprochen ist der selektive Abbau bei der Verwitterung der Glimmer, bei denen die Alkalien und Alkalimetalle herausgelöst werden können, während das eigentliche Gerüst erhalten bleibt und Wasser in seine Konstitution aufnimmt. Die Versuche von Johnstone⁴⁾ und die interessanten Analysen von Lacroix⁵⁾ zeigen diesen Vorgang sehr deutlich. Diese Verwitterung der Glimmer wird von Rinne⁶⁾ als Baueritisierung bezeichnet.

¹⁾ C. Doelter, *Tschermacks Mitt.* 1890, Bd. 11, S. 326.

²⁾ St. Thugutt, *Compt. rend. Soc. sci. Varsovie* 1913, Bd. 6, S. 654.

³⁾ Zitiert bei C. Doelter, *Handbuch*, 1917, II 2, S. 398.

⁴⁾ A. Johnstone, *Quart. Journ. Geol. Soc.* 1889, Bd. 45, S. 363.

⁵⁾ A. Lacroix, *Nouv. Arch. Museum* 1914, V, Bd. 5, S. 306—307.

⁶⁾ Rinne, *Bericht Sächs. Ak. Wiss. Leipzig, math. phys. Klasse* 1911, Bd. 43, S. 441—445.

Die erste Einwirkung auf das Kristallgitter der Silikate geht nach unserer Auffassung also ausschließlich von den freien Ionen des Wassers aus und muß im allgemeinen um so energischer sein, je höher die Temperatur, je mehr freie Ionen also im Wasser sind. Durch Säuren und Basen kann die Zersetzung wesentlich verstärkt werden. Ihre Einwirkung ist also eine sekundäre.

E. Die Viskosität (innere Reibung) des Wassers.

Bei der Bewegung reiben sich die einzelnen Teilchen des Wassers aneinander, beeinflussen sich gegenseitig in ihrer Bewegung. Diese innere Reibung ist z. B. von wesentlichem Einfluß auf die Bewegung des Wassers in Kapillaren, also in den feinen Gesteinsöffnungen. Je größer die Viskosität, um so langsamer die Bewegung, um so mehr wird die Flüssigkeit ihre Teilchen zusammenhalten und schließlich in die feinsten Hohlräume nicht mehr eindringen und umgekehrt, je geringer die Viskosität, umso schneller und leichter wird sie in die Kapillarräume einziehen.

Das Maß der Zähigkeit (η) wird aus der durch eine Kapillare ausgeflossenen Menge bestimmt nach der Formel

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l v}.$$

Dabei bedeutet p = zur Überwindung des Reibungswiderstandes nötige Druck.

r und l = Radius und Länge der Kapillarröhre.

t = Ausflußzeit.

v = die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge.

η ist ausgedrückt in der Größenordnung [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$].

In diesem Maße verringert sich die Viskosität des Wassers mit steigender Temperatur folgendermaßen:

Temperatur	η	Autor
0°	0,01797	E. C. Bingham und G. F. White, Zeitschr. phys. Chem. 1912, Bd. 80, S. 670.
10°	0,01301	
20°	0,01006	
30°	0,007998	
40°	0,006563	
50°	0,005500	
60°	0,004735	
70°	0,004075	
80°	0,003570	
90°	0,003143	
95°	0,002993	

Bei einer Temperatur von 30° also, die in warmen Gebieten das atmosphärische Sickerwasser sehr wohl im Boden erreichen kann, ist das Wasser offenbar chemisch wesentlich aktiver als bei 10°; die Menge der freien Ionen ist auf das dreifache gestiegen und die Viskosität auf die Hälfte gesunken. Löslichkeit der Gesteine und chemische Reaktionen können sich also relativ viel intensiver auswirken.

F. Die Kapillarbewegung des Wassers.

Die Kapillarbewegung des Wassers im Boden ist bisher nicht ausreichend geklärt.

Nach der Zusammenstellung von E. Ramann (Bodenkunde, 3. Aufl. 1911, S. 342/43; dort Literatur) beträgt die Steighöhe des Grundwassers bei größerem Diluvialsand (40—50% des Bodens bis 0,3 mm Durchmesser, 50—54% über 0,3 mm), nicht über 0,35 m, bei feinkörnigem Sand (ca. 80% unter 0,3 mm Durchmesser) nicht über 0,5 m. Bei Sand, dessen Korngröße bei 70—90% der Bestandteile unter 0,25 mm lag, betrug die kapillare Hebung etwa 40 cm über dem Grundwasserspiegel. In schweren Böden kann die Hebung des Wassers 1—1,5 m betragen.

Die kapillare Saugfähigkeit von Ton bleibt für uns hier zunächst außer Betracht¹⁾, da das in ihm enthaltene Wasser durch Kapillarkraft festgehalten wird und praktisch nur wenig und langsam wandert.

Die übrigen, oben angegebenen Zahlen zeigen, daß durch die Versuche Steighöhen von 2 m über dem Grundwasserstande kaum erreicht werden; sie scheinen aber den Beobachtungen in der Natur zu widersprechen, weil manche Horizonte mit Konkretionsbildungen usw. wesentlich höher über dem Grundwasserspiegel zu liegen scheinen, häufig ohne daß sie durch Schwankungen des Grundwasserspiegels erklärt werden können.

In solchen Fällen dürfte namentlich in Gebieten mit höheren Durchschnittstemperaturen und längeren Trockenzeiten, Gebiete also, in denen der Boden längere Zeit dauernder Sonnenbestrahlung ausgesetzt ist, dieser Aufstieg des Kapillarwassers folgendermaßen vor sich gehen:

Der Dampfdruck des Wassers, d. h. sein Bestreben, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überzugehen, steigt, wie bei allen Flüssigkeiten mit der Temperatur sehr erheblich an; er zeigt folgende Werte:

Temperatur	Druck in mm der Quecksilbersäule:
0°	4,579
10°	9,209
20°	17,391
30°	31,548
50°	91,982

¹⁾ Nach Mitscherlich, zitiert bei Ramann, soll die Steighöhe des Wassers im schweren Ton- und Lehm Boden 2—3 km betragen können.

Wie bereits beim Kapitel „Trockene Verwitterung“ auseinandergesetzt, wird durch die Sonnenbestrahlung die äußere Rinde des Bodens erwärmt und die Wärme pflanzt sich langsam in den Boden hinein fort; es entsteht ein Temperaturgefälle von außen nach innen; im Innern des Bodens ist es kühler als außen; in der Nacht wird es umgekehrt, im Innern des Bodens ist es wärmer als außen; das Temperaturgefälle wird umgekehrt; je tiefer man in den Boden hineingeht, um so mehr gleichen sich die täglichen Temperaturschwankungen aus, bis wir in einigen Metern Tiefe eine Schicht erreichen, die keine Temperaturdifferenzen mehr aufweist, und die ungefähr die mittlere Jahrestemperatur des Ortes aufweist. Je höher diese Temperatur ist, um so mehr kann also von dem in der Tiefe vorhandenen Wasser in Dampfform übergehen und gelangt allmählich in die Zone, die den täglichen Schwankungen ausgesetzt ist; außerdem kann durch kräftigen Wind, der über den Erdboden hinstreicht, im Boden wahrscheinlich eine geringe Verminderung des Luftdrucks erzeugt werden, die an sich schon ein geringes Ansteigen des Wassers veranlassen könnte. In der Nacht, wo es also in der Erde wärmer ist, als an der Oberfläche, und besonders in den Morgenstunden vor Sonnenaufgang, gelangt der in den Kapillaren aufsteigende Wasserdampf mit dem aufsteigenden Luftstrom in kühlere Gesteinsschichten und kondensiert sich z. T. zu flüssigem Wasser; es besteht also in diesem Falle in der Erde ein höherer Dampfdruck als an der Oberfläche, und es muß sich daher eine Strecke über dem Grundwasserspiegel eine geringe Menge von flüssigem Wasser ansammeln, das zunächst wohl die Oberfläche der Sandkörner benetzt und bei erneuter Erwärmung wieder in Dampfform aufwärts wandert. Bei geeignetem kleinem Porenvolumen des Gesteins ist es denkbar, daß sich auf diese Weise oberhalb des eigentlichen Grundwasserspiegels ein kleiner Horizont bildet, der flüssiges Wasser dauernd enthält, das stets nach oben hin verdunstet und von unten her neues Wasser empfängt. Solch aufsteigendes Wasser kann auf seinem Wege aufwärts ebenfalls chemische Arbeit leisten, auch geringe Mengen von gelösten Stoffen mit nach aufwärts bringen, die schließlich bei der Aufnahme des Wasserdampfes in die trockene Luft in den oberen Teilen des Bodens zurückbleiben.

Positive Beobachtungen über diesen Gegenstand sind bisher leider noch nicht vorhanden.

2. Die in Wasser gelösten aktiven Lösungsmittel.

Wenn auch chemisch reines Wasser an sich schon chemische Effekte erzielen kann, wie wir oben gesehen haben, so sind sie doch im ganzen gesehen, relativ gering. In der Natur aber kommt chemisch reines Wasser nicht vor, sondern es sind in ihm stets größere oder geringere Mengen von Gasen und festen Körpern gelöst. Ein Teil von diesen ist chemisch mehr oder weniger

aktiv und beteiligt sich ausschlaggebend an der Zersetzung der Gesteine bei den Verwitterungsvorgängen.

Besonders handelt es sich um die folgenden chemischen Körper:

Salpetersäure und Ammoniak
Sauerstoff,
Kohlensäure,
Chlorverbindungen,
Schwefelsäure,
Humusstoffe.

Dazu kommt die aktive Tätigkeit der Organismen.

Stickstoffverbindungen.

Der Gehalt des atmosphärischen Wassers an reinem Stickstoff ist nach unserer bisherigen Kenntnis für die Verwitterungsvorgänge ohne jede Bedeutung.

Der Stickstoff in der Atmosphäre geht aber in geringen Mengen Bindung teils mit Sauerstoff, teils mit Wasserstoff ein, es bildet sich also teils Ammoniak (NH_3), teils Stickstofftrioxyd (N_2O_3 , Salpetrigsäure-Anhydrid), oder Stickstoffpentoxyd (N_2O_5 , Salpetersäure-Anhydrid). Diese Bildung wird vermutlich hervorgerufen bzw. begünstigt durch elektrische Entladungen in der Luft, die nicht in Form von Gewittern vor sich zu gehen brauchen. Auch die ultravioletten Sonnenstrahlen sind imstande, Stickstoffverbindungen zu erzeugen¹⁾. Diese Stickstoffverbindungen sind in der Luft vorwiegend als Gas, untergeordnet auch als Nitratstaub vorhanden und werden vom Regenwasser gelöst und niedergeschlagen.

In der Umgebung großer Städte sind die Stickstoffverbindungen reichlicher vorhanden durch die menschliche Tätigkeit wie auch das unten gebrachte Beispiel von Montsouris (Paris) zeigt. Solche Mengen, die für die Verwitterung von Bauwerken unter Umständen von gefährlicher Bedeutung werden können, können für unsere Zwecke außer Betracht bleiben, da sie nicht den natürlichen Verhältnissen entsprechen²⁾.

Gehalt des Regenwassers je 1 l an Nitraten. Stickstoffgehalt in Form von

	Ammoniak	Salpetersäure	Autor
Island (Vífilsstadir)	0,091 mg	0,030 mg	N. H. Miller, Rothamst. Exper. stat. Harp. 1913.
Hebriden (Butt of Lewis)	0,034 mg	0,032 mg	Ref. Jahresber. Agr. Chem. 1915, S. 19.

¹⁾ W. Bieber, Sitzber. Ges. Bef. Natw. Marburg 1911, 13. Dez.

²⁾ Solche Angaben siehe bei J. Hirschwald, Handbuch d. Bautechn. Gesteinsprüfung, Berlin 1912, S. 250 ff.

	Ammoniak	Salpetersäure	Autor
In hohen südlichen Breiten (62°—79° s. Br.)		0,1—0,4	A. Müntz u. E. Lainé, C. R. 1911, Bd. 152, S. 166—169.
Montsouris (Paris)	2,0 mg	0,7 mg	Albert-Lévy, C. R. 1891, Bd. 113, S. 804 und 1891, Bd. 13, S. 779.
Caracas, Venezuela	1,55 mg (min. 0,37; max. 4,01)	2,23 mg (max. 16,25 min 0,20)	A. Müntz u. Marcano, C. R. 1889, Bd. 108, S. 1063
St. Denis, Insel Reunion	1,6 mg	2,67 mg max. 12,5; min. 0,4)	
Surabaja, Java		2,13—2,87	Homans, Annales agromomiques, Paris 1884, Bd. 10, S. 83—84.
Tokio, Japan,		0,327 mg	R. Warrington, Journ. Chem. Soc. 1889, S. 543.
Europa im Durchschnitt	0,5 mg	0,42 mg	A. Müntz, C. R. 1892, Bd. 114, S. 184—186. Dort Literatur.

Gesamtgehalt der Niederschläge an Nitraten während eines Jahres je 1 m² Bodenfläche:

	als Ammoniak	als Salpetersäure und salpetrige Säure	Autor
In Montsouris (49° n. Br.)	1,09 g	0,39 g	Albert-Lévy, C. R. 1891, Bd. 113, S. 804.
Hanoi (Tonkin) (22° n. Br.)	0,3 g (max. 1,58)	4,8 g (max. 7,23)	G. Capus, Ann. de géogr. 1915, Bd. 23/24, S. 109 bis 126.
Barbados (13° n. Br.)	0,113 g	0,273 g	J. B. Harrison u. J. Williams, Journ. Amer. chem. Soc. 1897, Bd. 19 S. 1.
Caracas (10,3° n. Br.)	0,40 g	0,578 g	A. Müntz u. Marcano, C. R. 1889, Bd. 108, S. 1064.
St. Denis, Reunion (21° s. Br.)	0,41 g	0,693 g	
British Guyana (2° n. B.)	0,109 g	0,209 g	J. B. Harrison, Rept. Dept. Sci. u. Agr. Brit. Guyana 1909—1910.

	als Ammoniak	als Salpetersäure u. salpetrige Säure	Autor
Bloemfontain (Oran- jeriver) (29° s. Br.)	0,544 g	0,15 g	C. Juritz, South. Afr. Journ. Sci. 1914, S. 170 bis 193.
Montevideo (35° s. Br.)	0,386 g	0,403 g	J. Schroeder, Rev. Asoc. Rur. Uruguay, 1915, Bd. 44, S. 381—391.

Im Durchschnitt kann man annehmen, daß in den Niederschlägen etwa dreimal soviel Ammoniakvorhanden ist, wie N_2O_3 oder N_2O_5 .

Feste Niederschläge sind an Stickstoffverbindungen im allgemeinen reicher als flüssige; Hann (Meteorologie 1915, S. 309) nimmt im Mittel 1,5 mg je 1 l für Regen, 4,4 mg für Nebel und 7,5 mg an Stickstoff für Schnee und Rahreif an. Die Zahlen für Nebel und Schnee sind sehr hoch und gelten wohl für die Umgebung großer Städte. Der Gehalt an Salpetersäure ist in den Tropen größer als bei uns, aber im einzelnen großen Schwankungen unterworfen; diese Schwankungen wechseln nach den Untersuchungen von Müntz und Marcano¹⁾ mit den elektrischen Entladungen.

Ob und in welcher Weise diese größeren Mengen von Salpetersäure für die Verwitterungsvorgänge von Bedeutung sind, ist bisher nicht geklärt. Einige Forscher wie Pechuel-Loesche²⁾, Walther³⁾, Branner⁴⁾, Wohltmann⁵⁾ und Passarge⁶⁾ haben der Salpetersäure wesentliche Wirkung zugeschrieben und sie z. T. für die Lateritbildung verantwortlich gemacht.

Dieser Ansicht trat R. Lang⁷⁾ entgegen, indem er darauf hinwies, daß gerade in den niederschlagsreichsten Tropengebieten, die die häufigsten Gewitter aufweisen, keine Lateritbildung stattfindet.

Wir werden beim Abschnitt über lateritische Verwitterung darauf zurückkommen.

Hier sei nur kurz darauf hingewiesen, daß es bekanntlich zahlreiche Bakterien gibt, die bei ihrem Lebensprozeß Stickstoffverbindungen erzeugen und umwandeln und deren Vorkommen und Bedeutung für die Bodenbildung, namentlich in den Tropen noch nicht genügend erforscht zu sein scheinen, um ein eindeutig abschließendes Urteil zu gewinnen.

So gibt es z. B. die Ammonisationsbakterien, die stickstoffhaltige organische Substanzen unter Bildung von Ammoniak abbauen.

¹⁾ A. Müntz und Marcano, Comptes rendus, 1889. Bd. 108. S. 1063.

²⁾ Pechuel-Loesche, Ausland 1884, S. 425.

³⁾ J. Walther, Lithogenesis der Gegenwart 1894, S. 564.

⁴⁾ C. Branner, Bull. Geol. Soc. America 1896, Bd. 7, S. 307 ff.

⁵⁾ F. Wohltmann, Handb. der Trop. Agrikultur 1894.

⁶⁾ Passarge, 6. Internat. Geol. Kongreß, London 1895 und Geol. Beob. i. d. Tropen, in Keilhack, Lehrb. d. prakt. Geologie, 3. Aufl. 1916, Bd. 1, S. 252—275.

⁷⁾ R. Lang, Zentralbl. f. Min. 1914, S. 257—261.

Es ist bekannt, daß z. B. Wasserproben, die im frischen Zustande Ammoniak enthalten, nach längerem Stehen Salpetersäure oder salpetrige Säure aufweisen. In einem steril gemachten Boden aber gelingt es nicht, Ammoniak in diese Säuren überzuführen. Die Umsetzung ist nur möglich unter Mitwirkung von Bakterien und zwar gibt es solche, die nur salpetrige Säure aus Ammoniak erzeugen und andere Arten, die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandeln. Das sind die sogenannten Nitrifikationsbakterien¹⁾.

Wieder andere, die Denitrifikationsbakterien, leben besonders in feuchtem Boden, zu dem die Luft nur ungenügenden Zutritt hat, und reduzieren hier Salpetersäure zu salpetriger Säure und diese zu Ammoniak, manche Arten sogar bis zum freien Stickstoff.

Es ist anzunehmen, daß solche reduzierenden Bakterien im Boden der regenfeuchten Tropenwälder besonders gute Lebensbedingungen finden und somit die mit dem Regen fallende Säure aufbrauchen.

In tropischen Steppengebieten mit scharf ausgeprägten Regen- und Trockenzeiten dagegen, in denen sich auch unter Mitwirkung der Termiten organische Substanz nicht anzureichern pflegt, ist eine Einwirkung der im Regen enthaltenen Salpetersäure auf die Gesteine immerhin denkbar; zumal dort die Regenfälle in der Regenzeit stets von heftigen Gewittern begleitet zu sein pflegen.

In vielen niederschlagsreichen Gebieten der gemäßigten Zonen führen die Niederschläge im Winter mehr Ammoniak als im Sommer und Anderson²⁾ konnte in der Gegen von Melbourne nachweisen, daß die Niederschläge im Sommer ein Maximum an Salpetersäure aufwiesen, an salpetriger Säure ein Minimum, während im Winter das Verhältnis umgekehrt war.

Sauerstoff.

Wie wir gesehen haben, ist die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Sauerstoff wesentlich größer als für Stickstoff und die aus Wasser aufgefangene Luft ist daher sauerstoffreicher, als die atmosphärische Luft. Dies ist zwar von größter biologischer Bedeutung, bei den Verwitterungsvorgängen aber ist die Wirksamkeit des Luftsauerstoffs begrenzt. Die Mehrzahl der gesteinsbildenden Mineralien hat für die an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen bereits genügend Sauerstoff im Molekül und nimmt nichts mehr auf. Fehlt aber noch Sauerstoff in der Konstitution, um die Verbindung an der Erdoberfläche stabil zu gestalten, so tritt er ins Molekül ein, meist unter Mithilfe des Wassers, die Verbindung wird oxydiert.

Insbesondere ist das der Fall bei manchen Sulfiden, namentlich denen des

¹⁾ S. Winogradsky, in Handb. d. techn. Mykologie von F. Lafar, Bd. 3, 1904 bis 1906, S. 132 ff.

²⁾ V. G. Anderson, Chem. News, 1914, Bd. 110, S. 127.

Eisens; aus unlöslichem Eisensulfid bildet sich durch die Einwirkung des im Wasser gehaltenen Sauerstoffs lösliches Eisensulfat und aus dem Sulfat freie Säure. Ist kein freier Sauerstoff mehr vorhanden, so kann keine derartige Umsetzung mehr stattfinden und gerät das Sulfat in eine sauerstoffaufnehmende — reduzierende — Umgebung, so wird der Sauerstoff wieder entzogen, das Sulfat wird in Sulfid zurückverwandelt, wie z. B. in gewissen Humusbildungen.

Ferner sind die Oxydulverbindungen des Eisens und des Mangans in der Verwitterungszone instabil; sie sind besonders in den Silikaten und in den Karbonaten und Sulfaten der beiden Metalle vorhanden.

Unter Mithilfe des Wassers werden diese meist grünlich oder dunkel gefärbten Oxydulverbindungen in die stabile und fast unlösliche Oxydform übergeführt, während die ursprünglich vorliegenden Verbindungen mehr oder weniger vollständig zerstört werden können. Die Oxyde besitzen auffallende Farben, der des Eisens ist ja nach dem Wassergehalt gelb, braun, oder rot; Manganoxyd ist schwarz. Bei eisenhaltigen Gesteinen sind braune Überzüge auf Klüften und Spalten eines der ersten Anzeichen der Verwitterung.

Notwendig ist ferner der Sauerstoff für die Verwesung oder Verbrennung organischer Körper.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

In der Atmosphäre ist außer dem gewöhnlichen Sauerstoff noch O z o n stets in Spuren vorhanden, das sich vorwiegend durch elektrische Entladungen, also z. B. bei Gewittern bildet und namentlich nach Gewittern enthält die Luft infolgedessen oft viel Ozon (2—3 mg in 100 ccm). Ozon geht in der Wärme schneller in die Form des gewöhnlichen Sauerstoffes zurück als in der Kälte; der Anteil des Ozones in der Atmosphäre ist also im Winter größer als im Sommer¹⁾.

Ferner bildet sich nach den Untersuchungen von Thiele²⁾ in den oberen Teilen der Atmosphäre wahrscheinlich unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes Wasserstoffsuperoxyd



und Regen enthält stets neben Ozon auch H_2O_2 , das sehr langsam in Wasser und Sauerstoff zerfällt³⁾. Zu dem gleichen Ergebnis kam M. Kernbaum,⁴⁾ der ebenfalls durch ultraviolette Strahlen Wasser in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd zerlegte. Ozon und Wasserstoffsuperoxyd wirken

¹⁾ H. N. Holmes, Amer. Chem. Journ. 1912, Bd. 47, S. 497.

²⁾ H. Thiele, Ber. d. Chem. Ges. 1907, Bd. 40, S. 1914—1916.

³⁾ A. Tian, Comptes rendues 1911, Bd. 152, S. 1012—1014 und S. 1484.

⁴⁾ M. Kernbaum, Compt. rend. 1909. Bd. 149, S. 116 u. 173.

wesentlich stärker oxydierend als Sauerstoff, wenn sie auch im allgemeinen nur in geringen Mengen auftreten.

Clarke¹⁾ nimmt an, daß O_3 und H_2O_2 bei der Umformung der geringen in der Luft vorhandenen Mengen organischer Materie in Kohlendioxyd, Wasser und wahrscheinlich auch Ammoniumnitrat ($NH_4 \cdot NO_3$) eine Rolle spielen.

Kohlensäure.

Wie wir aus der Tabelle auf S. 258 sehen, enthält die Atmosphäre an der Erdoberfläche im Durchschnitt etwa 0,029 vol% CO_2 , während Luft, die aus Regenwasser bei 0° aufgefangen wurde 2,92% CO_2 aufweist, also ungefähr die hundertfache Menge; es findet also eine sehr große Anreicherung dieses Gases im Regenwasser statt, die die Anreicherung des Sauerstoffes um ein Vielfaches übertrifft.

Der CO_2 -Gehalt des Regenwassers stammt vorwiegend aus den tiefsten Teilen der Atmosphäre, denn der Kohlensäuregehalt der Luft ist nur etwa bis 4 km hinauf konstant, während er in größeren Höhen abnimmt.

Interessant ist die Rolle, die die Ozeane für die Regelung des Kohlensäuregehaltes der Luft spielen²⁾. Das Meerwasser gibt nämlich bei Zunahme der Lufttemperatur CO_2 an die Luft ab, nimmt andererseits bei abnehmender Lufttemperatur CO_2 auf, obwohl es nur wenig freies CO_2 enthält. Es sind aber in ihm Bikarbonate der Alkalien und alkalischen Erden gelöst, und wenn der normale CO_2 -Gehalt der Luft abnimmt, so dissoziieren die gelösten Bikarbonate zum Teil und es bilden sich Karbonate, die zunächst suspendiert sind; nimmt der CO_2 -Gehalt der Luft wieder zu, so lösen sich die Karbonate sofort wieder auf zu Bikarbonaten.

Man hat früher ganz allgemein angenommen, daß das Kohlendioxyd sich völlig im Wasser löst und sehr weitgehend in seine Ionen H^+ und HCO_3' gespalten sei, also eine starke Säure bilde, die eines der aktivsten Lösungsmittel bei der Verwitterung darstelle. In neuerer Zeit aber hat man diese Wirksamkeit in Zweifel gezogen, und hat darauf hingewiesen, daß die Kohlensäure bei dem an der Erdoberfläche herrschenden Druck und Temperatur sehr bald vollständig in CO_2 und Wasser zerfiele. R. Lang³⁾ drückt diesen Standpunkt klar mit den Worten aus: „Die früher angenommene Wirkung der Kohlensäure als wichtigstes Agens der Verwitterung ist zu streichen. Seine Wirkung tritt hinter der der Ionen des Wassers vollständig zurück.“

Die Untersuchungen von O. Hähnel scheinen diese Auffassung zunächst zu unterstützen. Hähnel⁴⁾ fand nämlich für die Löslichkeit von CO_2 in Wasser die folgenden Zahlen:

¹⁾ F. W. Clarke, U. S. G. S. Bull. 616, 1916, S. 43.

²⁾ O. Krümmel, Ozeanographie, 2. Aufl. 1907, Bd. 1, S. 303 ff.

³⁾ R. Lang, Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 203.

⁴⁾ O. Hähnel, Zentrabl. f. Min. 1920, S. 25—32.

Druck	Sättigung in Vol. bei			Konzentration in Gew.-Proz.		
	0°	12°	15°	0°	12°	15°
1 Atm. . . .	1,80 vol	1,09 vol	1,00	0,35	0,21	0,20
5 Atm. . . .	8,71	5,15	4,59	1,71	1,01	0,90

und erhielt für die Leitfähigkeit die folgenden Werte:

Druck	C_0	$10^4 + \lambda_0$	C_{15}	$10^4 + \lambda_{15}$
1 Atm.	0,35	0,140	0,20	0,4055
5 Atm.	1,71	0,660	0,90	0,789

darin bedeutet C_0 die Konzentration in Gewichts % bei 0°

C_{15} „ „ „ „ „ 15°

λ = Leitfähigkeit, bezogen auf die Einheit $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$.

Die Leitfähigkeit der Kohlensäure ist also sehr gering und es hat tatsächlich den Anschein, als sei die Kohlensäure eine der schwächsten Säuren.

Nun wiesen aber Thiel und Strohecker¹⁾ nach, daß bei einer von ihnen untersuchten verdünnten Lösung von Kohlensäure nur 0,56% der gesamten CO_2 -Menge als H_2CO_3 vorhanden waren, während 99,44% als freies Anhydrid in der Lösung blieben. Danach ist man also wohl berechtigt, bei gewöhnlichem Druck die angegebene Konzentration mit Rücksicht auf die Leitfähigkeit auf $1/_{200}$ zu reduzieren und daraus würde dann folgen, daß die Kohlensäure sehr viel stärker ist als es zunächst den Anschein hat. Die Sättigung an Hydrat wäre bei 15° also mit 0,001 Gewichtsprozenten erreicht. 91% der gesamten hydratisierten Kohlensäure sind nach Thiel und Strohecker in Ionen gespalten. L. Pusch²⁾ konnte dieses Ergebnis stützen, indem sie durch Leitfähigkeitsmessung die Dissoziationskonstante $K = 7,42 \times 10^{-4}$ und durch Vergleich der Grenzströme von Kohlensäure und Essigsäure $K = 7,01 \times 10^{-4}$ bestimmte, so daß die Kohlensäure sehr viel stärker ist, als man bisher annahm, stärker als Essigsäure und als Ameisensäure.

Zu dem gleichen Resultat kam auch C. Faurholt³⁾.

Auf Grund seiner Beobachtungen über die schnelle Bildung von Bleikarbonat auf dem Bleimantel von unterirdisch gelegten Telegraphenkabeln schloß sich Hähnel (a. a. O.) der Auffassung von Thiel und Strohecker an.

Bereits früher war Ad. Lieben⁴⁾ zu einer ähnlichen Annahme wie die obengenannten Forscher gekommen.

Eine abweichende Auffassung vertrat aber neuerdings E. Wilke⁵⁾. Er beobachtete ganz allgemein, daß bei längerem Stehen einer CO_2 -Lösung in

¹⁾ A. Thiel und R. Strohecker, Inaug. Diss. Marburg 1916.

²⁾ L. Pusch, Zeitschr. f. Elektrochem. 1916, Bd. 22, S. 206—212, 293—296.
A. Thiel, ebenda, S. 423; Zeitschr. anorg. Chem. 1922, Bd. 121, S. 211—214.

³⁾ C. Faurholt, Kgl. Dän. Ges. Wissensch. Math.-phys. Mitt. 1921, 3, S. 20.

⁴⁾ Ad. Lieben, Monath. Bd. 16, S. 247; Ref. Chem. Zentralbl. 1895, II, S. 12.

⁵⁾ E. Wilke, Zeitschr. anorg. Chem. 1921, Bd. 119, S. 365—379.

Berührung mit Metallen die Leitfähigkeit auch ohne Stromdurchgang stieg; auch das Licht scheint nach seinen Beobachtungen einen Einfluß im selben Sinne auszuüben.

So stieg z. B. die Leitfähigkeit K bei dreistündigem Stehen von

$$K = 3,502 \times 10^{-5} \text{ auf } K = 4,299 \times 10^{-5},$$

also von einer Dissoziationskonstanten $K = 3,07 \times 10^{-7}$ auf $K = 4,5 \times 10^{-7}$. Wilke glaubt aber diese Tatsache nicht auf fortschreitende Hydratation des CO_2 zurückführen zu können, da die Wasserstoffionenkonzentration rascher zunimmt als die Gesamtkonzentration an CO_2 .

Wichtig ist aber seine Beobachtung, daß durch im Wasser gelöste Salze die Kohlensäure zu einer starken Säure gemacht wird und er glaubt diese Beobachtung so erklären zu können, daß sich in wässriger Lösung zunächst freie Orthokohlensäure bildet, der die Salze ein Molekül H_2O entziehen, so daß eine starke Säure entsteht.

Da nun aber die natürlichen Wässer stets verdünnte Salzlösungen darstellen, so würde meines Erachtens bereits diese Feststellung genügen, um der Kohlensäure bei den Verwitterungsvorgängen eine nicht zu geringe Bedeutung beizumessen.

Gegenüber der Auffassung Wilkes hat neuerdings Thiel¹⁾ seine Ergebnisse verteidigt.

Von erheblichem Interesse sind in dieser Beziehung auch die neueren Untersuchungen von Ramann²⁾, nach dem die „freie Kohlensäure“ (H_2CO_3) Silikate stark angreift und unter Bildung von sauren Karbonaten mit Basen wie K_2O , Na_2O , MgO , CaO , FeO , kalk-, eisen- usw. haltige Silikate zersetzt.

Trotz der im einzelnen auseinandergehenden Ansichten scheint es also, daß die Kohlensäure doch annähernd die ihr ursprünglich zugeschriebene Wirkung hat, und ihre Reaktionen gehen dementsprechend anscheinend so vor sich, daß zunächst nur die geringen Mengen dissoziierter Ionen verbraucht werden; unmittelbar anschließend werden aber neue CO_2 -Mengen gelöst, dissoziiert und verbraucht, bis die ganze erforderliche Menge Kohlensäure verbraucht ist.

Die mit dem Regen auf den Boden gebrachte Kohlensäure wird selbstverständlich bei den chemischen Reaktionen in der Nähe der Oberfläche bald verbraucht, genau wie der Sauerstoff; im Gegensatz zu diesem aber ergänzt sie sich im Erdboden stets wieder. Zahlreiche Beobachtungen zeigen, daß in der im Erdboden enthaltenen Luft der CO_2 -Gehalt mit zunehmender Bodentiefe zunimmt. Diese Gesetzmäßigkeit erklärt sich durch die spezifische Schwere des Gases; im Durchschnitt beobachtet man in den

¹⁾ A. Thiel, Zeitschr. anorg. Chem. 1922, Bd. 121, S. 211—214.

²⁾ E. Ramann, Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen 1922, H. 1.

oberen Bodenschichten etwa 0,3%. Weiterhin bildet sich im Boden aber Kohlensäure in beträchtlichen Mengen durch die Atmung der lebenden Pflanzenwurzeln und der niederen Bodenorganismen, ferner namentlich bei der Verwesung organischer Reste¹⁾. So beobachtete Wollny²⁾ in unverändertem Hochmoor auf je 100 Vol. der Bodenluft etwa 1 Vol. CO₂, im unveränderten Niedermoor fast 2 Vol. CO₂.

Dieses im Boden gebildete Kohlendioxyd wird da, wo eine dichte bodenständige Vegetationsdecke vorhanden ist, vor dem Entweichen unter dem Einfluß von Wind und Sonne geschützt.

Die Einwirkung der Kohlensäure auf die Gesteine ist also nicht, wie die des Sauerstoffs, auf die oberste Zone der Verwitterungsrinde beschränkt, sondern kann erheblich tiefer reichen; alles in der Verwitterungsrinde der Erde auftretende Wasser enthält Kohlensäure in größerer oder geringerer Menge.

Die Kohlensäure wirkt zunächst lösend auf alle Karbonate, besonders die am häufigsten auftretenden, Kalk (CaCO₃), Dolomit (CaCO₃ · MgCO₃), Magnesit (MgCO₃), Spateisen (FeCO₃) usw. unter Bildung von Bikarbonaten, die aber später unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs wieder z. T. zerstört werden.

Alkalihydrate, die bei der Hydrolyse mancher Mineralien entstehen, bilden beim Zusammentreffen mit Kohlensäure Alkalikarbonate, die z. T. alkalisch, z. T. sauer reagieren und wieder aufschließend und lösend auf Silikate wirken. Auch die im Wasser gebildete Kohlensäure, H₂CO₃, selbst greift Silikate stark an und löst aus ihnen Alkalien (K₂O, Na₂O) und alkalische Erden (CaO, MgO), sowie Eisenoxydul und Mangan heraus, wahrscheinlich unter Bildung von sauren Karbonaten³⁾. Die Verbindungen des dreiwertigen Eisens (Eisenoxyd) dagegen werden von der Kohlensäure verhältnismäßig wenig angegriffen.

Das bei den Verwitterungsvorgängen gebildete Ferrokarbonat wird unter Zerstörung der Verbindung als kolloides Brauneisen (2 Fe₂O₃ · 3 H₂O) abgeschieden und bleibt als Brauneisen liegen, das in den verwitterten Gesteinen die Oberfläche und alle Klüfte und Fugen mit einer braunen Rinde überzieht; ähnlich verhält sich das Mangan, das aus den Verwitterungslösungen als schwarzes Mangandioxyd (Mn₂O₄) ausgeschieden wird und in dieser Form gegen die Kohlensäure unempfindlich ist.

Das in vielen Silikaten vorhandene Aluminium wird von Kohlensäure kaum angegriffen; die Verbindung Aluminiumkarbonat ist unbekannt.

Gelöste Kieselsäure wird aus basischer oder schwachsaurer Lösung durch Kohlensäure als Gel ausgefällt.

¹⁾ Vgl. den Abschnitt Humus S. 286.

²⁾ E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agr. Phys. 1889, Bd. 12, S. 393.

³⁾ E. Ramann, Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen 1922, H. 1.

Chlor und Chlorverbindungen.

Das Chlor hat die Eigenschaft, mit einer Reihe von geologisch wichtigen Elementen (z. B. Ca, Mg, K, Na) sehr leicht lösliche und sehr beständige Salze zu bilden; durch diese Eigenschaften sind die bei der Verwitterung sich bildenden Salze befähigt, mit den atmosphärischen Niederschlägen oberirdisch oder im Grundwasserstrom aus den Muttergesteinen abzuwandern und in abflußlosen Becken oder im Meere sich anzureichern; infolgedessen nimmt das Chlor einen sehr wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Meerwassers. Clarke¹⁾ berechnet einen Durchschnittsgehalt des Meerwassers an Cl von 2,07% neben 85,79% O, 10,67% H und 1,14% Na; während die übrigen im Meerwasser gelösten Elemente sämtlich unter 1% bleiben. Die Basen der im Meere gelösten Salze entstammen sämtlich zweifellos im wesentlichen der Lithosphäre und es ist infolgedessen augenfällig, daß das Chlor für die Löslichmachung und die Wanderungsfähigkeit gewisser mineralischer Bestandteile eine wichtige Rolle spielt. Weiterhin kann es im freien Zustande oder in Form feiner Salze an der Zerstörung der Gesteine im Bereich der Verwitterung aktiven Anteil nehmen.

In der Atmosphäre ist Chlor nur in wenigen Fällen nachzuweisen. Wir sehen hier von dem Chlorgehalt der Luft in der Nähe gewisser industrieller Anlagen ab, da sie ja keine natürlichen Verhältnisse darstellen.

Chlor ist aber z. B. in vulkanischen Exhalationen häufig nachgewiesen; sogar Kochsalz ist unter den Exhalationsprodukten bekannt; es ist also anzunehmen, daß die atmosphärischen Niederschläge in der Umgebung von Vulkangebieten Chlor, teils in Form von Salzsäure, teils von Chloriden enthalten können und daß diese bei der Verwitterung auf die Gesteine mit einwirken können. Immerhin dürften solche primären Chlorquellen in der Gegenwart nur lokale Bedeutung haben (vgl. S. 208).

Zahlreiche Untersuchungen, namentlich amerikanischer Forscher²⁾ haben gezeigt, daß ein Chlorgehalt der Luft und der atmosphärischen Niederschläge in den Küstengebieten der Meere überall nachzuweisen ist; dieser Chlorgehalt nimmt aber mit der Entfernung von der Küste schnell ab und das Chlor ist nicht als Gas, sondern meist als Chlornatrium vorhanden, das dem bei der Brandung zerstäubenden und verdunstenden Meerwasser entstammt und durch Winde eine Strecke landeinwärts getragen wird. Das Salz ist in der Luft also in Staubform vorhanden, wird von den Niederschlägen gelöst und diese führen ebenso wie die Oberflächenwässer meßbare Mengen von Chlor. Diese Quelle ist also sekundär und das auf diese Weise auf die Gesteinsoberflächen gelangende Chlornatrium wird gelegentlich als solches wieder in Lösung dem Meere zugeführt, ohne sich an der Verwitterung zu

¹⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, 1916, S. 23.

²⁾ Vgl. z. B. G. C. Whipple und D. Jackson, Techn. Quart. 1900, Bd. 13, S. 227, D. Jackson, U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 144, 1905.

beteiligen. Es kann aber auch koagulierend auf Verwitterungssole wirken oder chemisch wirksam werden, z. B. durch Erhöhung der Löslichkeit für Salze mit fremden Ionen.

Die wesentlichste primäre Quelle für das Chlor muß offenbar in den Gesteinen der äußeren Erdrinde selbst gesucht werden, aus denen es durch die hydrolytische Einwirkung des Wassers unter Bildung von Salzen frei wird. Das heißt also, das Chlor stammt ursprünglich aus den Gasen des Magmas her und ist bei der Bildung der Eruptivgesteine an einzelne Mineralien der Silikathülle in relativ geringen Mengen gebunden worden.

Wir sehen hier von den in manchen geologischen Formationen vorhandenen Steinsalzlagerstätten ab, weil diese ja schließlich aus Verwitterungslösungen durch Entziehung des Lösungsmittels entstanden sind, also gewissermaßen Verwitterungsprodukte im weiteren Sinne bilden. Betrachten wir die Lithosphäre im wesentlichen zusammensetzenden Gesteine, so beträgt der Chlorgehalt der Eruptivgesteine, die den Hauptteil der Erdrinde bilden, nach den Berechnungen von Clarke¹⁾ im Mittel 0,063%; von den aus diesen entstandenen Sedimenten weisen die Kalksteine noch 0,02% auf, Schiefer und Sandstein zeigen höchstens geringe Spuren von Chlor.

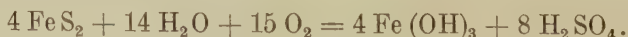
Das Chlor der Eruptivgesteine ist an eine kleine Anzahl von Mineralien gebunden, von denen die chlorhaltige Varietät des Apatits wohl die relativ häufigste ist; andere, wie Skapolith, Nosean, Hauyn sind demgegenüber seltener.

Trotzdem diese Mineralien der Zersetzung zum Teil einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so liefern sie doch im Lauf der Verwitterung offenbar erhebliche Mengen von Chloriden, denn wir sehen z. B. in den Gebieten der ariden Verwitterung, in denen die bei den Verwitterungsprozessen entstehenden löslichen Salze durch die geringen Niederschläge nicht fortgewaschen werden können, diese im Boden und als Ausblähungen auf der Oberfläche angereichert; die Chloride nehmen unter ihnen einen erheblichen Anteil ein, und die Wässer der humiden Gebiete führen fast überall nachweisbare Mengen von Chloriden.

Daß auch Chlorgas bei gewissen Verwitterungsvorgängen zu entstehen scheint, wird weiter unten beim Abschnitt über sekundäre Metallverschiebungen auf Goldlagerstätten erwähnt werden (S. 377).

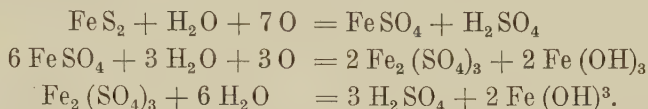
Schwefelsäure.

Viele Gesteine enthalten Pyrit oder Markasit in geringen Mengen; im Verlauf der Verwitterung zersetzen sich diese Mineralien — Markasit meist wesentlich schneller als Pyrit — unter Mitwirkung des Wassers und des in ihm enthaltenen Luftsauerstoffes an der Erdoberfläche und bilden Brauneisen und Schwefelsäure (H_2SO_4):



¹⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. 1916, Bull. 616, S. 27, 28, 32.

Häufig geht diese Umsetzung aber vor sich, indem als Zwischenstufen noch Ferrosulfat und aus diesem Ferrisulfat gebildet werden, z. B.:



Während die beiden ersten Gleichungen Oxydationsreaktionen darstellen, bei denen Sauerstoff in den Verband der Moleküle aufgenommen wird, ist die dritte Gleichung ein reiner Vorgang der Hydrolyse. Ferrisulfat spaltet sich mit steigender Temperatur in steigendem Maße in Eisenhydroxyd (Braueisen) und Schwefelsäure.

Wenn es auch im allgemeinen nur geringe Mengen von Schwefelsäure sind, die auf diese Weise entstehen — abgesehen natürlich von den verhältnismäßig wenigen Stellen der Erde, an denen größere Mengen von Metallsulfiden angehäuft sind — so sind doch Schwefelkies und Markasit eben in geringen Mengen so weit verbreitet, daß Spuren von Schwefelsäure in den Verwitterungslösungen weit verbreitet sind. Da die Schwefelsäure eine der am stärksten dissoziierten Säuren ist, so haben diese geringen Mengen für die Verwitterung eine erhebliche Bedeutung, wie ja die zahlreichen und besonders im Seewasser in großen Mengen angehäuften Sulfate zeigen; ferner die Gips- usw. Krusten in vielen semiariden Gebieten.

In ähnlicher Weise wie aus den Eisensulfiden, kann übrigens auch aus Gips bei der Lösung Schwefelsäure frei werden.

Weiterhin bildet sich aus gewissen pflanzlichen Schwefeleiweißverbindungen bei Fäulnisvorgängen und unter dem Einfluß bestimmter Bakterien (z. B. *Microspira desulfuricans*) Schwefelwasserstoff, der sich leicht in Wasser löst und der bei Luftabschluß, also z. B. unter Mooren usw. reduzierend, d. h. sauerstoffentziehend wirken kann. Ist aber genügend atmosphärischer Sauerstoff vorhanden, so oxydiert sich der Schwefelwasserstoff zu Schwefel und dieser zu Schwefelsäure; gelegentlich kann auch wohl die Zwischenstufe des gediegenen Schwefels fehlen.

Gewisse Arten von Bakterien zersetzen den durch Fäulnis entstandenen Schwefelwasserstoff und lagern Tröpfchen von amorphem Schwefel in ihrem Protoplasma ab. Sie wurden von Winogradsky¹⁾ als Schwefelbakterien bezeichnet; in fast jedem Sumpf sind sie nachzuweisen²⁾, ferner sind sie aus den europäischen Küstengewässern bekannt³⁾.

¹⁾ S. Winogradsky, Bot. Ztg. 1887, Bd. 45, S. 489.

²⁾ H. Puchner, Koll. Zeitschr. 1919, Bd. 25, S. 205.

³⁾ Von der dänischen Küste: E. Warming, Om nogle ved Danmarks Kyster levende Bakterier, Kopenhagen 1876.

Aus der Kieler Föhrde: Ad. Engler, 4. Bericht. Komm. z. wiss. Unters. d. deutschen Meere, Berlin 1884.

Besonders häufig sind die farblosen Gattungen *Beggiatoa* und *Thiothrix* und die rotgefärbten Gattungen *Monas*, *Spirillum* *Ophidomonas* und *Rhabdomonas*.

Diese Bakterien oxydieren durch Aufnahme von Sauerstoff den in ihnen abgeschiedenen Schwefel im Verlauf ihres Lebensprozesses zu Schwefelsäure, brauchen also auch Sauerstoff für ihren Lebensprozeß. Sie finden deswegen nur gute Lebensbedingungen in Gewässern, in denen durch Zersetzung von organischen, besonders Pflanzenresten genügende Mengen von Schwefelwasserstoff entstehen, Bedingungen, die sich besonders im Herbst in stehenden Gewässern und in ruhigen Meeresbuchten finden¹⁾. Die Gattung *Thiothrix* findet sich übrigens auch in fließendem Wasser.

Die im Oberflächenwasser vorhandene Schwefelsäure kann also sowohl auf organischem wie auf anorganischem Wege entstehen.

Die so entstehende Schwefelsäure kann mit den im Wasser vorhandenen Ca- und Fe-Verbindungen Gips, beziehungsweise Eisensulfat, oder durch Reaktionsprozesse FeS_2 (meist in Form von Markasit) liefern, der sich durch spätere Oxydation abermals in Sulfat umsetzen kann.

Sehr erhebliche Verwitterungserscheinungen werden durch die schweflige Säure hervorgerufen, die sich in der Luft und in der Nähe der modernen Industrieorte in erheblicher Menge findet. Sie entwickelt sich bei der massenhaften Verbrennung schwefelkieshaltiger Kohlen. Die Säuredämpfe lösen sich in den atmosphärischen Niederschlägen und treffen mit diesen in Form von Schwefelsäure auf die Gesteine und Bauwerke, an denen sie oft im Lauf relativ kurzer Zeit merkbliche Zerstörungen hervorrufen.

Diese Art der Verwitterung fällt nicht in den Rahmen der vorliegenden Zeilen. Über die Höhe der Säuremengen in der Luft und in den Niederschlägen verschiedener Orte und die Art ihrer Wirkungen gibt namentlich das große Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung von Hirschwald, Berlin, 1912, S. 254, gute Auskunft. Über Versuche über Verwitterung unter dem Einfluß dieser Gase siehe z. B. H. Lotz in Ber. d. Oberh. Ges. für Nat. und Heilkunde. Naturwiss. Abt. 1912, Bd. 4, S. 70—108.

Humus²⁾

Nach einer Wachstumsperiode, die in den meisten Klimaten von den Jahreszeiten gesetzmäßig vorgeschrieben ist³⁾, sterben alljährlich gewisse oberirdische Teil der Pflanzen, besonders ihre zarteren Organe, Blätter usw. ab und bedecken den Erdboden in dünner oder dichter Schicht, je nach

¹⁾ F. Lafar, Handbuch der technischen Mykologie, 1904—1906, Bd. 3, S. 214 ff.

²⁾ Vgl. den Abschnitt über Kohle S. 480.

³⁾ Auch in den tropischen Savannen verlieren in der Trockenzeit (= Winter) die Bäume, wie bei uns, ihr Laub völlig und die Gräser vertrocknen. Nur in dem der Vegetation besonders günstigen Klima der feuchten Tropengebiete mit seinen immergrünen Gewächsen findet ununterbrochenes Neuwachstum und Absterben statt.

Art und Dichte der vorhandenen Vegetation. Auch die widerstandsfähigeren Pflanzenteile gehen schließlich ein, je nach den Lebensbedingungen der einzelnen Arten und bleiben annähernd am Ort ihrer Entstehung liegen.

Die Pflanzensubstanz, die sich auf diese Weise anzuhäufen trachtet, besteht im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Stickstoff, die in sehr wechselnden Mengen zu komplizierten organischen Verbindungen aufgebaut sind. Und zwar handelt es sich in der Hauptsache um verschiedene Kohlehydrate, Zellulose, Lignin, Fette, Öle, organische Säuren, ferner Eisweißstoffe und ähnliches, und der Widerstand, den diese einzelnen Bestandteile ihrer Zerstörung entgegensetzen, ist außerordentlich verschieden. Dazu kommen eine Reihe von anorganischen Verbindungen, die aus dem Untergrund aufgenommen sind, z. B. Kieselsäure, Phosphorsäure, Kalk usw., Stoffe, die gewisse Pflanzen für ihren Aufbau gebrauchen.

Diese abgestorbenen Pflanzenreste unterliegen ebenso wie die Gesteine dem Angriff der Atmosphärien und zerfallen. Geht dieser Zerfall der organischen Substanz unter reichlicher Gegenwart von Sauerstoff vor sich, so bezeichnet man ihn als Verwesung; tritt aus irgend welchen, später zu besprechenden Gründen Sauerstoffmangel ein, so bezeichnet man diese Art der Zersetzung als Fäulnis.

Wenn auch Verwesung wie Fäulnis als rein chemische Zersetzungs Vorgänge verlaufen können, so gehen sie doch stets im wesentlichen unter maßgebender Anteilnahme von Bakterien, Fadenpilzen und anderen niederen pflanzlichen Lebewesen vor sich; daraus folgt, daß die Verwesung um so schneller und vollständiger verläuft, je günstiger die vorhandenen Lebensbedingungen für die Mikroorganismen sind. Und zwar gehören zu diesen Lebensbedingungen in erster Linie eine möglichst gleichmäßige, etwas erhöhte Temperatur und eine reichliche, aber nicht zu hohe Feuchtigkeitsmenge im Boden.

So fand bereits E. Wollny¹⁾ beispielsweise bei Versuchen über die Zersetzung von Pflanzensubstanz, daß bei reichlicher Gegenwart von Luft die Zersetzungs Vorgänge unter Einwirkung der Bakterien bei einer Temperatur von 30° und einem Wassergehalt des Bodens von 27% am schnellsten vor sich ging; die bei der Humusbildung erzeugte CO₂-Menge betrug etwa 73 Vol. in 1000 Vol. Bodenluft. Wurde die Temperatur oder die Menge des gegenwärtigen Wassers verringert, so verringerte sich auch die Arbeit der Mikroorganismen und damit die Zersetzung der Pflanzenreste.

Im günstigsten Falle kann nun die Verwesung bis zum völligen Abbau der Pflanzensubstanz gehen und zwar in der Weise, daß sich am Ende der Zersetzungs Vorgänge der Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff zu Kohlendioxyd (CO₂) verbindet, Wasserstoff und Sauerstoff treten zu Wasser zusammen, der Stickstoff wird frei, es bleibt also in diesem Fall kein Humus übrig.

¹⁾ E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung, Heidelberg 1897.

Solche Bedingungen finden sich namentlich in gewissen tropischen und subtropischen Gebieten und die Böden, auf denen eine so weitgehende Zersetzung stattfindet, bleiben völlig humusfrei und behalten ihre Eigenfarbe.

Entspricht die Temperatur oder die Menge der Feuchtigkeit im Boden nicht diesen günstigsten („optimalen“) Zersetzungsbedingungen, so wird auch damit die Tätigkeit der Mikroorganismen und als Folge davon die Zersetzung der Pflanzensubstanz verringert. Wird das Wasser gänzlich entzogen, so trocknen die Pflanzenreste ein wie in manchen tropischen Steppengebieten mit scharf ausgeprägten längeren Trockenzeiten und leisten dann der Zersetzung in der nächsten Regenzeit oft recht erheblichen Widerstand.

In solchem Falle kann häufig ein staubiger Zerfall der sich bräunenden Pflanzensubstanz am Ende der Trockenzeit beobachtet werden, die wahrscheinlich eine Art von Verbrennung durch die unmittelbare Wirkung der Sonnenstrahlen darstellt.

Ist die vorhandene Wassermenge andererseits zu groß, so wird den Bakterien dadurch die nötige Sauerstoffzufuhr behindert, die Zersetzung auf diese Weise verlangsamt und die Zersetzungsprodukte nehmen besondere Form an, die wir weiter unten besprechen.

Weiterhin wird natürlich in den Zonen und Gebieten, in denen die Temperatur unter den Gefrierpunkt sinkt, während dieser Zeit die Tätigkeit der Bakterien und damit die Verwesung völlig stillgelegt, ruht also z. B. im norddeutschen Klima unter sonst vielleicht günstigen Bedingungen während mehrerer Monate im Jahre.

Neben genügender Wärme und ausreichender, aber nicht zu großer Bodenfeuchtigkeit, sowie neben den organischen Nährstoffen, die sie in den Pflanzenresten vorfinden, verlangen ferner die Humusbakterien für die volle Entfaltung ihrer Tätigkeit noch geringe Mengen gewisser anorganischer, aus dem Boden stammender mineralischer Nährstoffe, ähnlich wie die höheren Pflanzen, und wenn der Boden zu nährstoffarm ist, so werden auch dadurch die Verwesungsprozesse verzögert; das kann man z. B. recht gut auf den nährstoffarmen Sandböden Norddeutschlands beobachten, auf denen die Zersetzung der Pflanzenreste sehr viel langsamer und unvollständiger verläuft als in Gebieten kalkführender Gesteine. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze darf aber nicht zu groß werden, denn ein Übermaß an Mineralsalzen, wie es sich z. B. in den sogenannten Salzböden gewisser semiarider Gebiete findet, ist für die Bakterien mindestens ebenso schädlich, wie für den Pflanzenwuchs im allgemeinen. Auf solchen Böden kann sich Humus, wenn überhaupt, so nur sehr langsam bilden. Ähnlich wie die übrigen Mineralsalze wirkt Kalk im Übermaß ungünstig auf die Lebensfunktionen der Bakterien, ein Umstand, auf den Lang¹⁾ besonders hingewiesen hat.

¹⁾ R. Lang, Verwitterung und Bodenbildung, Stuttgart 1920, S. 83.

Ist also eine oder mehrere der oben genannten für das optimale Wachstum der Bakterien nötigen Vorbedingungen nicht im nötigen Maße oder überhaupt nicht vorhanden, so wird auch damit die Verwesung der Pflanzenteile verlangsamt; die Neubildung überwiegt bald die Zersetzung der Pflanzenteile und es können sich auf dem Boden mehr oder minder beträchtliche Mengen von Pflanzenresten anhäufen, die sich langsam zersetzen. Für die Laubstreu unserer Wälder nimmt z. B. Puchner¹⁾ an, daß sie erst in 2—3 Jahren völlig verwest ist.

Je größer nun die Menge der in jedem Jahre absterbenden Pflanzenteile im Verhältnis zum Betrag ihrer Zersetzung ist, um so mehr Pflanzenreste häufen sich allmählich an, und es bilden sich schließlich zusammenhängende, oft durch Pilzfäden mit einander dicht verfilzte Decken, deren einzelne Bestandteile in allen Stadien der Zersetzung sein können; diese Anhäufungen halten die Bodenfeuchtigkeit energisch fest und schließen ihre tieferen Teile vom Zutritt des Luftsauerstoffes ab, so daß dort statt der Verwesung unter anfänglicher Mitwirkung luftscheuer Bakterien Fäulnisprozesse die Vorherrschaft gewinnen.

Diese Ansammlungen von verrottender Pflanzensubstanz bezeichnet man gewöhnlich als Rohhumus. Eine besondere Abart derselben ist der aus der Laubstreu gewisser Wälder entstehende Trockentorf.

Schließlich können aus solchen Pflanzenanhäufungen in Gebieten mit größerer Bodenfeuchtigkeit Hochmoorbildungen entstehen, in denen sich durch die verlangsamte Zersetzung immer mehr Humussubstanz anhäuft, so daß sie schließlich mehrere Meter Höhe über dem Erdboden erlangen können.

Das Endresultat, auf das die äußerst langsam verlaufenden Fäulnisprozesse hinlaufen, besteht in einer Anreicherung des Kohlenstoffes und Abspaltung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff aus den Humusanhäufungen.

Während die pflanzlichen Substanzen unter dem Einfluß der Verwesung im allgemeinen vollständig zerfallen, können bei der Fäulnis im Moor die Strukturen größerer und geringerer zusammenhängender Pflanzenteile erhalten bleiben.

Die durch solche unvollständige Verwesung sich auf und im Boden anhäufenden Körper sind bezeichnend für eine große Anzahl von Bodenarten, denen sie die charakteristische Farbe liefern.

Man faßt den ganzen großen Komplex der so entstandenen Körper allgemein unter dem Namen Humus zusammen.

Nach der heute fast allgemein anerkannten Definition, die zuerst wohl von van Bemmelen und von Ramann²⁾ ausgesprochen wurde, be-

¹⁾ H. Puchner, Bodenkunde, Stuttgart, 1923, S. 85.

²⁾ E. Ramann, Bodenkunde, 3. Aufl. 1911, S. 159.

Vgl. E. Gully, Int. Mitt. f. Bodenk. 1915, Bd. 5, S. 232 und 347.

stehen diese Produkte teilweise aus ursprünglicher Pflanzensubstanz und sind mit kohlenstoffreichen Zersetzungsprodukten gemischt, die vermutlich ihre dunkle Farbe bedingen; im allgemeinen sind sie dunkelbraun bis schwarz gefärbt; ihre chemische Zusammensetzung ist wahrscheinlich außerordentlich mannigfaltig, aber noch ungenügend bekannt.

Das wesentlich charakteristische, das alle diese in der Bodenkunde unter der Sammelbezeichnung Humus zusammengefaßten Verbindungen mit ganz wenigen Ausnahmen gemeinsam haben, und das ihnen bei den Verwitterungsvorgängen gewisse Eigenarten verleiht, ist der Umstand, daß sie sich bei der Humusbildung in feinste kolloide Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrad auflösen, daß sie sich also sämtlich bei ihrer Entstehung zunächst in typischem kolloidem Zustande befinden, solange Wasser zugegen ist. Dadurch zeigen alle Humusarten trotz ihres oft weit von einander abweichenden chemischen Aufbaues zunächst ein durchaus gleichartiges Verhalten in den meisten physikalischen und scheinbar auch chemischen Beziehungen, insbesondere gegenüber Elektrolytlösungen.

Und zwar sind alle Humuskolloide, soweit bisher untersucht, elektrisch negativ geladene lyophile Tröpfchenkolloide, die also bei Wasserzuführung leicht quellen und in den Solzustand übergehen.

Wie zahlreiche andere organische Kolloide sind sie gegen die flockende Wirkung einwertiger Ionen verhältnismäßig unempfindlich, jedenfalls wesentlich unempfindlicher, als die meisten anderen im Verlauf der Verwitterungsgänge sich bildenden Sole wie Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd. Zwei- und mehrwertige Ionen, wie z. B. das im Sicker- und Grundwasser häufig vorhandene zweiwertige Kalzium dagegen flocken die sich bildenden Humussole bereits in geringen Konzentrationen und ziemlich schnell.

Sind die im Boden sich bildenden Elektrolytmengen groß genug, um die durch Verwesung erzeugten Mengen an Humuskolloiden zu koagulieren, so müssen sich diese in Gelform auf und zwischen den Bodenbestandteilen niederschlagen, sie reißen die feinen Bodenanteile (den Ton) mit sich und ballen sie zu kleinen Krümeln. Solch koagulierter Humus wird als adsorptiv gesättigt bezeichnet, als „gesunder“ Humus; er ist dem Pflanzenwachstum nützlich, weil er sich, frisch entstanden, leicht zersetzt.

Durch Wasserverlust während trockener Jahreszeiten sowie durch die Wirkung des Frostes „altert“ solch koagulierter Humus allmählich und wird dadurch gegen seine weitere Zersetzung wesentlich widerstandsfähiger, wie auch die sogenannten Schwarzerdeböden beweisen.

Die Schwarzerden der Magdeburger Börde, die schon seit vielen hundert Jahren einer intensiven Pflugkultur unterliegen, zeigen trotzdem anscheinend keine wesentliche Abnahme ihres Humusgehaltes; dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich hier um Humuskolloide handelt, die bald nach ihrer

Entstehung durch die Elektrolytlösungen des Bodenwassers koaguliert und so für die Reaktionen der Verwesung verändert, unempfindlicher gemacht worden sind.

Was die Humussole von den anorganischen, bei der Verwitterung entstehenden Solen wesentlich unterscheidet, ist die Schutzwirkung, die sie auf Ton, Kieselsäure und die übrigen Sole auszuüben vermögen, sie schützen die andere Sole ebenso wie die feinen Bodensuspensionen weitgehend vor der Koagulation durch geringe Elektrolytmengen: Boden, in dem Humussole dauernd vorhanden sind, bildet keine Krümel, sondern die einzelnen Ton-
teilchen bleiben dicht, in „Einzelkonstruktur“ neben einander liegen und sind im Wasser leicht beweglich, d. h. können weiter in die Tiefe geschwemmt werden. Selbst die leicht koagulierbaren Hydroxydsole von Eisen und Aluminium, sowie das Kieselsäuresol wandern unter der Schutzwirkung der Humussole leicht auch in Wässern, deren Elektrolytgehalt an sich ausreichen würde, um diese Sole zu koagulieren.

In der Literatur werden die Humusstoffe sehr häufig als Humussäuren bezeichnet und es sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, um positiv nachzuweisen, ob die Humussäuren tatsächlich echten Säurecharakter besitzen oder ob diese Eigenschaften nur vorgetäuscht sind.

Für die Beurteilung der Verwitterungsvorgänge in den Gebieten der Rohhumusbildungen besitzen diese Fragen natürlich erhebliche Bedeutung.

Die früher ohne Widerspruch angenommene Säurenatur des Humus wurde zunächst von Baumann und Gully¹⁾ bestritten. Die beiden Forscher kamen durch zahlreiche Versuche zu dem Ergebnis, daß die saure Reaktion des Humus lediglich durch den kolloiden Zustand der Humusstoffe hervorgerufen wird und zwar dadurch, daß diese ein selektives Adsorptionsvermögen für die Ionen der Neutralsalze besitzen; dadurch wird der Säurecharakter vorgetäuscht. Bringt man z. B. zu gewissen Humussubstanzen Kalziumphosphat, so wird das Kalzium adsorbiert, während der Phosphor in Gestalt von Phosphorsäure frei wird; auch frische Moospflanzen, z. B. Moose, können durch die osmotische Tätigkeit ihrer Zellwandungen ganz ähnliche Erscheinungen hervorrufen.

Gegen diese Auffassung wandten sich sofort eine Reihe von Forschern, z. B. Tacke und Süchting²⁾ mit der Begründung, daß typische neutrale Kolloide, wie Stärke und Gelatine trotz ihres Adsorptionsvermögens keinen Säurecharakter vorzutäuschen imstande seien.

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß die Humussole zunächst offenbar in gewissem Sinne metastabile Verbindungen sind und daß sie die Eigenschaft besitzen, im Boden vorhandenen Sauerstoff gierig an sich zu ziehen, um

¹⁾ A. Baumann und E. Gully, Mitt. K. Bayr. Moorkulturanstalt 1909, H. 3, S. 52—103; 1911, H. 4, S. 31—156; 1913, H. 5.

²⁾ B. Tacke und H. Süchting, Landw. Jahrb. 1911, Bd. 41, S. 717; Bd. 45, S. 195.

sich unter Abscheidung von Kohlensäure weiterhin zu zersetzen. Ihr starkes Reduktionsvermögen, das sich namentlich durch die Umwandlung von Ferriverbindungen in Ferroverbindungen bemerkbar macht, ist ja bekannt. Die Folge davon ist, daß sich dort, wo Humussolen dauernd im Boden vorhanden sind, keine Oxyde von Eisen und Mangan aus dem Bodenwasser abscheiden können; die Metalle bleiben in Lösung, so lange die Humusstoffe in Solform bestehen. Daher sind die Böden unter einer sogenannten sauren Humusdecke meist an Mineralsalzen, namentlich Eisen, völlig ausgelaugt und fahlgrau oder weiß gefärbt („Bleichzone, Ortsteinbildung“ S. 329).

Und zwar werden Eisen und Mangan, von denen namentlich das erste wohl überall der wesentlich färbende Bestandteil in den primären Gesteinen ist, in ihrer zweiwertigen, d. h. Oxydulform in Lösung gehalten, vorwiegend in Form von Karbonaten; diese werden von den Humussolen adsorbiert und müssen mit ihnen so lange wandern, bis sie mit genügenden Mengen von Elektrolyten und von Sauerstoff zusammentreffen, um sich als Oxyde wieder ausscheiden zu können.

Eine derartige Fähigkeit, Sauerstoff aus der Umgebung gierig aufzunehmen, um sich unter Abspaltung von Kohlensäure weiter zu zersetzen, besitzen neutrale lyophile Kolloide, wie Stärke und Gelatine bekanntlich nicht; daher wird auch ein Vergleich zwischen diesen und den Humussolen stets schief sein.

Die in der Literatur mehrfach erwähnte Beobachtung, daß Humussäure in Berührung mit Eisen Wasserstoff entwickelt, ist bekannt; sie wird als Beweis dafür angeführt, daß in den Humussolen tatsächlich aktive Säuren vorhanden seien, und daß durch diesen Vorgang die Bildung eines Eisenhumats erwiesen sei.

An sich wäre es denkbar, daß der Vorgang so verläuft, daß die dem Sauerstoff gegenüber metastabilen Humussole das Eisen durch die Bildung von Kohlensäure angreifen; bei diesem Vorgang würde das sich bildende Kohlendioxyd aus dem elektrolytisch gespaltenen Anteil des Wassers das Hydroxylion zur Bildung von Ferrobikarbonat an sich reißen und dadurch das H-Ion in Freiheit setzen.



Ob der Vorgang tatsächlich in dieser Form verläuft, ist bisher nicht nachgeprüft.

Inzwischen ist durch Untersuchungen zahlreicher Forscher, z. B. durch P. Ehrenberg und Bahr¹⁾, dann Beckley²⁾ und namentlich durch Odén³⁾ der Versuch gemacht worden, aus den Humusstoffen Säuren zu isolieren.

¹⁾ P. Ehrenberg und F. Bahr, *Journal f. Landwirtsch.* 1913, Bd. 61, S. 427—485.

²⁾ V. A. Beckley, *Journ. Agr. Soc.* 1921, S. 66.

³⁾ S. Odén, *Kolloidchem. Beihefte* 1919, Bd. 11, S. 75, siehe auch *Internat. Mitt. Bodenk.* 1916, Bd. 6, S. 81—109.

Die Ergebnisse der Untersuchungen weisen auf das Vorhandensein einer mehr-, wahrscheinlich vierbasischen Säure hin, deren Säurenatur z. B. Odén durch Titration, durch das Vorhandensein der freien H^+ -Ionen und durch die Bildung von Humaten nachwies.

Da aber die chemische Zusammensetzung der einzelnen Pflanzenarten und sogar schon in verschiedenen Teilen derselben Pflanzen, soweit wir es bisher übersehen können, in sehr hohem Maße verschieden ist, so sind auch die Humusbildungen unter sich sehr verschieden, und es bleibt abzuwarten, ob sich in allen Fällen ähnliche Säuren bilden, wie es nach den bisherigen Untersuchungen den Anschein hat.

Weiterhin ist auch bisher nicht sicher festgestellt, welchen Einfluß diese organischen Säuren auf die Verwitterung der Gesteine besitzen.

3. Die Verteilung der Gase in der Bodenluft.

Die für die Verwitterungsvorgänge sehr wichtige Verteilung der Gase in der Bodenluft und im Bodenwasser sei hier wegen ihrer Bedeutung für die Verwitterung nochmals im Zusammenhang hervorgehoben. Die Verwesung der Pflanzenteile geht mit Hilfe der sauerstoffbindenden Bakterien vor sich unter Verbrauch von Sauerstoff und Abspaltung von Kohlensäure an seiner Stelle, daneben Bildung von Wasser; infolgedessen wird unter den sonst für die Tätigkeit der Bakterien günstigen Bedingungen im Boden durch die dauernden Verwesungsvorgänge immer mehr Kohlensäure angereichert, bis aller Sauerstoff verbraucht ist; infolgedessen finden die sauerstoffliebenden Bakterien schließlich keine Lebensbedingungen mehr und sterben ab. Da das spezifische Gewicht der Kohlensäure höher ist, als das der Luft, insbesondere das des Sauerstoffs, so kann ein Entweichen der Kohlensäure in die Atmosphäre in wesentlichem Maße nicht stattfinden. Die Kohlensäure bleibt im Boden. Wie ferner S. 250 mitgeteilt, löst sich bei 10° etwa 40 mal, bei 30° noch fast 30 mal soviel Kohlensäure wie Sauerstoff im Wasser. Beim Eindringen in die Erde wird dem Regenwasser sehr schnell in dem obersten Teil des Bodens der Sauerstoff durch die Humusstoffe entzogen, so daß schließlich nur Kohlensäure im Sickerwasser verbleibt, die auf die Gesteine einwirken kann.

Aber die Kohlensäureentwicklung geht nicht nur in Gegenwart von Sauerstoff und sauerstoffliebenden Bakterien vor sich, auch bei den Fäulnisprozessen, die unter Sauerstoffabschluß in den größeren Humusanhäufungen in den Moorbildungen Platz greifen, finden anfangs noch gewisse Zersetzungsvorgänge statt, im Verlauf deren Kohlensäure abgespalten wird; und an der Oberfläche der Rohhumus- bzw. Moorbildungen gehen CO_2 liefernde Verwesungsvorgänge vonstatten. Infolgedessen enthalten auch die Humushydrosole der Moorbässer Kohlensäure in gewissen Mengen

neben anderen Gasen, die für die Verwitterungsvorgänge nicht in Betracht kommen.

So lange sich durch Verwesung Humussole bilden, wird durch Oxydation auch Kohlensäure gebildet; wird durch die obenerwähnten Vorgänge allmählich der Sauerstoffzutritt von den Humusstoffen abgeschlossen, so gewinnt ganz allmählich die Fäulnis, und damit die Anreicherung an Kohlenstoff die Oberhand.

4. Chemische Einwirkung des Lichtes.

Es ist seit langem bekannt, daß das Sonnenlicht imstande ist, an gewissen chemischen Körpern innerhalb kurzer Zeit wesentliche chemische Änderungen hervorzurufen¹⁾. Es ist aber noch nicht untersucht worden, ob und wie weit intensive andauernde Sonnenbestrahlung in geeigneten Gebieten, also z. B. in tropischen und subtropischen Wüsten, einen Einfluß ausübt auf oberflächliche Zersetzungserscheinungen an Gesteinen. R. E. Liesegang²⁾ hat in einer sehr interessanten Zusammenstellung eine große Menge von Material zusammengetragen, aus dem hervorgeht, daß das Licht, größtenteils unter Vermittlung von Organismen, imstande ist, z. B. aus Lösungen gewisse Stoffe wie Eisen und Kalk abzuscheiden. Aber die von Liesegang aufgezählten Einwirkungen sind doch vorwiegend solche, die nicht vom Standpunkt der Verwitterung als wesentlich angesehen werden können.

Nun ist aber bekannt, daß die ultravioletten Strahlen, die im Sonnenlicht reichlich vorhanden sind, gewisse Reduktionserscheinungen³⁾ bewirken können und möglicherweise handelt es sich bei der Schwarzfärbung der aus Eisen bestehenden Schutzrinden in Wüstengebieten nur eine partielle Reduktion des Roteisens zu Magneteisen.

Auch der staubförmige Zerfall der abgestorbenen Pflanzenreste in Halbwüstengebieten und Steppen mit lang anhaltender Trockenzeit ist wahrscheinlich teilweise auf Verbrennung durch die direkte lange Einwirkung des Sonnenlichtes zurückzuführen.

Jedenfalls sind die Wirkungen des Lichts, namentlich in Wüsten, bisher nicht genügend beachtet worden, sind aber zweifellos genauerer Untersuchungen wert.

5. Die chemische Einwirkung der Organismen.

Die Bedeutung der Bakterien für die Zersetzung der Gesteine ist in dem Abschnitt über „die im Wasser gelösten aktiven Lösungsmittel“ kurz ge-

¹⁾ F. Weigert, d. chem. Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911.

²⁾ R. E. Liesegang, Chemie der Erde 1919, Bd. 1, S. 49—58.

³⁾ A. Tian, C. R. 1911, Bd. 152 S. 1012—1014 und S. 1484—1485. Wirksam sind nur die Strahlen unter 190 $\mu\mu$.

kennzeichnet worden. Die verschiedenen Arten sind imstande, Salpetersäure und Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelsäure zu bilden und haben ausschlaggebenden Anteil an der Bildung von Humus. Durch diese ihre Lebenstätigkeit sind sie imstande, die Verwitterung der Gesteine einzuleiten oder wesentlich zu beschleunigen.

Wesentlichen Anteil an der Einleitung der Verwitterungsvorgänge nehmen auch Flechten und Algen, die nacktes Gestein besiedeln, die Oberflächen lockern und nebenher Staub auffangen und zurückhalten; dadurch wird dann die Grundlage für die Vegetation höherer Pflanzen vorbereitet. Namentlich Algen können auf den Haarspalten ziemlich weit in das Gestein eindringen und so relativ mächtigere Schichten (mehrere Millimeter) zermürben.¹⁾

Wahrscheinlich wirken sie durch Ausscheidung von CO_2 , die im Verein mit der Hydrolyse des Wassers die Gesteine angreift.

Die höheren Pflanzen wirken neben der Zersprengung der Gesteinskörner durch ihre Wurzeln sehr wesentlich dadurch, daß ihre Wurzeln organische Säuren abscheiden und dadurch aus den Mineralien, selbst den Silikaten lösliche Salze ausscheiden, die zum Aufbau der Pflanzen nötig sind. Ferner scheiden sie durch ihre Lebenstätigkeit und beim Zerfall der abgestorbenen Teile Kohlensäure im Boden ab, deren Bedeutung für die Verwitterung wir oben kennzeichneten; auch die Bildung von Humusstoffen ist von erheblicher Wichtigkeit.

Nicht zu unterschätzen ist ferner die Eigenschaft namentlich der rasenbildenden Pflanzengemeinschaften, Feuchtigkeit aufzuspeichern und dadurch den Verwitterungsprozeß zu beeinflussen.

Der Anteil der Pflanzenwelt an den Vorgängen der Verwitterung ist also von ausschlaggebender Bedeutung.

Demgegenüber ist die Wichtigkeit der Tierwelt für die Zerstörung der Gesteine gering. Die grabenden und wühlenden Tierarten lockern den Boden bis zu geringer Tiefe auf und verschaffen den Agenzien der Verwitterung leichteren Zugang zum Boden. Einzelne Spezies sind befähigt, in leicht angreifbare Gesteine durch Abscheidung von Säuren aus ihrem Organismus Löcher zu bohren (Seeigel, Schnecken, Muscheln) und ihre Bohrgänge sind auch in den Gesteinen alter geologischer Formationen erhalten geblieben, aber irgend eine Bedeutung für die Zerstörung der Gesteine, etwa entsprechend der Tätigkeit der niederen Pflanzen, kommt ihnen nicht zu.

Die Pflanzen sind für den Verlauf der Verwitterung von ausschlaggebender Bedeutung, zumal sie vom Klima abhängig sind und gleichsam einen klimatischen Faktor bilden; Die Bedeutung der Tierwelt für die Verwitterung ist im großen gleich Null.

¹⁾ L. Diels, Ber. D. Bot. Ges. 1914, Bd. 32, S. 587.

K. Andrée, Schr. Ges. Beförd. Naturw. Marburg 1914, Bd. 13.

Zusammenfassung.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Betrachtung aller der Agenzien zusammen, die für die Einwirkung bei der chemischen Verwitterung der Gesteine im wesentlichen in Betracht kommen, so ergibt sich das folgende:

1. Den hauptsächlichen und ersten Anteil an der Zersetzung der Gesteine nimmt das Wasser und besonders der hydrolytisch dissoziierte Anteil desselben.

2. Von den im Wasser sich lösenden Gasen ist die Kohlensäure für die Zersetzung der Gesteine das wichtigste; sie führt die Hydroxyde der ein- und zweiwertigen Kationen in die Form von löslichen Karbonaten bzw. Bikarbonaten über und macht sie dadurch fähig, leichter zu wandern.

Der Ursprung der Kohlensäure ist im wesentlichen zweifach: sie gelangt in den Boden unmittelbar aus der Luft und durch die Verwesung der organischen Körper (Humus) im Boden; die letztere Quelle ist wahrscheinlich in den meisten Fällen die weit ausgiebigere. Weitere Quellen, z. B. durch vulkanische Exhalation oder Thermen haben nur lokale Bedeutung.

3. Der Humus, die durch unvollständige Verwesung angehäuften Pflanzensubstanz, erlangt namentlich seine Bedeutung einerseits durch Bildung von Kohlensäure bei seiner Zersetzung, andererseits dadurch, daß er sich bei seiner Bildung im kolloiden Zustand befindet; dadurch betätigt er sich einerseits als Adsorbens, indem er so lange die bei der Verwitterung entstehenden Salzlösungen adsorbiert, bis er dadurch zur Koagulation gezwungen wird; andererseits wirkt er als Schutzkolloid, indem er die übrigen bei der Verwitterung entstehenden — anorganischen — Kolloide verhältnismäßig weitgehend vor der Koagulation zu schützen vermag; auf diese Weise wird selbst die sonst so schwer bewegliche Tonerde in gewissem Ausmaß bewegungsfähig gemacht.

Das Eisen wird vom Humussol meist in Form des Bikarbonats in Lösung gehalten und durch das weitgehende Bedürfnis des Humus sich mit Sauerstoff unter Abscheidung von Kohlensäure zu sättigen, außerordentlich lange in zweiartiger Form in Lösung gehalten.

Die Bildung und Zusammensetzung der „Humate“, der humussaurer Salze ist noch nicht genügend geklärt, um sie für die Vorgänge bei der Verwitterung berücksichtigen zu können.

4. Der Sauerstoff, der meist nur in die obersten Bodenschichten einzudringen vermag, verrichtet dort zweifache Arbeit; einerseits kann er gewisse Verbindungen, z. B. Sulfide wasserlöslich machen, indem er sie in Sulfate umwandelt, andererseits zerstört er wasserlösliche Verbindungen, z. B. die Karbonate von Eisen und Mangan, indem er diese Metalle in die Form von drei- bzw. vierwertigen wasserunlöslichen Hydroxyden oder Oxyden überführt.

5. Die Rolle, die die in der Luft und durch Bakterientätigkeit sich bildende Salpetersäure bzw. salpetrige Säure bei der Verwitterung spielt, ist wesentlich umstritten und unklar; beim heutigen Stande der Wissenschaft wird ihr keine erhebliche Rolle zuerkannt.

6. Schwefelsäure entsteht durch Oxydation und Hydrolyse von Sulfiden, ferner aus organischen Stoffen durch Vermittlung von Bakterien; ihre Wirksamkeit erreicht bei den Verwitterungsprozessen meist keinen überragenden Anteil, nur örtlich kann sie — bei größeren Anhäufungen von Sulfiden — bestimmend die Zersetzung der Gesteine beeinflussen. Daß gleichwohl die im Verlauf der Zeiten sich bildenden Schwefelsäuremengen erheblich sind, zeigen die im Meerwasser und in manchen Sedimenten angehäuften Mengen von Sulfaten.

7. Bei der Verwitterung, namentlich der Eruptivgesteine entstehen auch geringe Mengen von Chloriden, namentlich der Alkalien und alkalischen Erden, die durch ihre leichte Löslichkeit befähigt sind, besonders leicht aus ihren Ursprungsgesteinen auszuwandern und sich in abflußlosen Gewässern durch Verdampfen des Lösungsmittels anzureichern.

Ein Teil des im Meerwasser gelösten Chlors dürfte aus vulkanischen Entgasungsprodukten herkommen.

8. Die übrigen für die Verwitterung in Frage kommenden Agenzien haben nach unserer heutigen Kenntnis nur untergeordnete Bedeutung, obgleich auch sie für das Verständnis des Gesamtbildes unbedingt nötig sind.

Die Produkte der chemischen Verwitterung.

Einleitung.

Die Produkte oder genauer die Rückstände der chemischen Verwitterung zeigen auf den ersten Blick eine sehr große Mannigfaltigkeit in bezug auf Genesis und Beschaffenheit. Es lassen sich aber auf Grund ihrer Zusammensetzung zwei verschiedene Richtungen erkennen, nach denen die chemische Verwitterung die Gesteine zu zersetzen imstande ist.

Auf der einen Seite steht diejenige Art der Verwitterung, die zur Ausbildung von wasserhaltigen Aluminium-Kieselsäurekomplexen führt, denen gewöhnlich Eisen beigemengt ist, während freie Tonerde ganz oder fast ganz zu fehlen scheint. Diese Aluminium-Eisen-Kieselsäurekomplexe werden als Ton bezeichnet; daher bezeichnen wir diese Art der Verwitterung als tonige Verwitterung. Gelegentlich kann das Eisen fehlen im Endprodukt und dieses kann ein definiertes Verhältnis zwischen Tonerde und Kieselsäure annehmen, das der Formel des Kaolins entspricht; wir erhalten dann kaolinige Verwitterungsrückstände. Wir betrachten die kaolinige Verwitterung als Sonderfall der tonigen Verwitterung.

Bei der tonigen Verwitterung spielen die sich auf der Oberfläche der Verwitterungsböden ansammelnden und zersetzenden Humusstoffe eine merkbare Rolle.

Auf der anderen Seite steht die Art der Verwitterung, die zur Abscheidung mehr oder weniger reiner Aluminiumhydroxyde mit wechselnden Mengen von Eisenhydroxyd führt, und die je nach der Zusammensetzung des Ursprungsgesteines auch gelegentlich vorwiegend Eisenhydroxyd mit Beimengungen von Al-Hydroxyd liefern kann; sie scheint sich unter gewissen klimatischen Bedingungen als Fortsetzung aus der tonigen Verwitterung zu entwickeln. Diese Verwitterungsart bezeichnen wir nach dem häufigsten Endprodukt, dem Laterit, als lateritische Verwitterung.

Während die tonige Verwitterung unter den mannigfaltigsten klimatischen Bedingungen zustande kommt, scheint die lateritische als erste Vorbedingung ein tropisches bis subtropisches Klima besonderer Art zu erfordern.

Tonige und lateritische Verwitterungsprodukte können nur aus Silikatgesteinen hervorgehen. Werden leichtlösliche Gesteine, z. B. Kalk, der Verwitterung unterworfen, so besteht ihre Verwitterung in vollständiger Lösung; zurück bleiben nur die meist aus (meist tonigen) Silikaten bestehenden Verunreinigungen, die dann aber je nach den klimatischen Bedingungen entweder der tonigen oder der lateritischen Verwitterung unterliegen.

Der Gegensatz zwischen lateritischer Verwitterung und toniger Verwitterung in unseren Breiten tritt besonders gut hervor in der auch von M. Bauer zitierten Gegenüberstellung von zwei einander ähnlich zusammengesetzten Doloriten und den aus ihnen hervorgegangenen Zersetzungsprodukten, die H. Warth¹⁾ veröffentlicht hat:

	Trapp von Punah i. d. West Ghâts b. Bombay		Dolerit Süd-Staffordshire	
	Frisch	Laterit	Frisch	Verwitterungston
SiO ₂	50,04	0,7	49,3	47,0
TiO ₂	0,9	0,4	0,4	1,8
P ₂ O ₅	—	—	0,2	0,7
Al ₂ O ₃	22,2	50,5	17,4	18,5
Fe ₂ O ₃	9,9	23,4	2,7	14,6
FeO	3,6	—	8,3	—
MgO	1,5	—	4,7	5,2
CaO	8,4	—	8,7	1,5
K ₂ O	1,8	—	1,8	2,5
Na ₂ O	0,9	—	4,0	0,3
H ₂ O	0,9	25,0	2,9	7,2
	100,5	100,0	100,4	99,3

¹⁾ H. Warth, Geol. Magaz. 1905 (5), Bd. 2, S. 21.

Bei dem englischen Verwitterungslehm sind im wesentlichen nur CaO und Na_2O ausgelegt, K_2O ist sogar noch etwas angereichert; im übrigen unterscheidet es sich nur wenig von dem frischen Gestein außer der geringen Aufnahmee von H_2O , während der indische Laterit in keiner Weise an sein Muttergestein erinnert.

Die tonige Verwitterung.

Cushman¹⁾ kam auf Grund seiner Versuche zu der Überzeugung, daß reines Wasser ohne jeden Säurezusatz imstande ist, Silikate zu zersetzen, und daß heiße verdünnte Salzsäure Feldspat nicht viel gründlicher zersetzt als reines Wasser und Ramann²⁾ besonders hat von Anfang an diese heute ziemlich allgemein angenommene Auffassung von der grundlegenden Bedeutung der Hydrolysewirkung des Wassers für die Verwitterungsvorgänge in voller Schärfe vertreten (vgl. dazu S. 266 ff.).

Im gleichen Sinne, wie der hydrolytisch gespaltene Teil des Wassers wirken natürlich die im Boden vorhandenen Mineralsäuren; insbesondere ist es die allgegenwärtige Kohlensäure, die mit gewissen Bestandteilen der Mineralien lösliche Verbindungen und daneben Wasser bildet und andererseits Hydroxylionen in Freiheit setzt. Wie bereits hervorgehoben, hat die Kohlensäure gegenüber anderen Mineralsäuren die wichtige Eigenschaft, daß sie mit der Tonerde der Verwitterungsprodukte keinerlei Verbindungen eingeht.

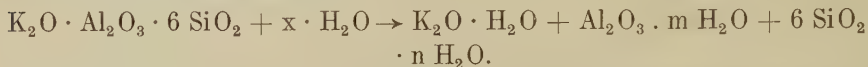
Die die Erdrinde im wesentlichen zusammensetzenden Silikate bestehen bekanntlich in ihrer Hauptmasse im wesentlichen aus Kieselsäure, Aluminium und Eisen, daneben Kalzium, Magnesium und Alkalien (vgl. S. 4 ff.). Während diese letzteren bei der Verwitterung gewöhnlich befähigt sind, wanderungsfähige echte chemische Lösungen von je nach den Bedingungen wechselnder Konzentration zu bilden, zeigen Kieselsäure, Aluminium und z. T. Eisen gewisse physikalische Eigentümlichkeiten, welche hier kurz erwähnt werden müssen, weil sie ein eigenartiges, von der allgemeinen Regel abweichendes Verhalten dieser Stoffe in den Verwitterungslösungen bedingen; sie haben nämlich die Neigung, sehr schnell und in bereits sehr geringen Konzentrationen in kolloide Lösungen überzugehen; ihr Wanderungsradius wird dadurch außerordentlich stark eingeschränkt gegenüber den molekulargelösten Stoffen und sie bilden daher einen wesentlichen Teil des Verwitterungsrückstandes der Gesteine neben den unlöslichen Mineralteilchen.

¹⁾ A. S. Cushman, U. S. Dep. Agr. Bureau of Chem. 1905, Bull. 92.

Cushman und Hubbard, U. S. Office publ. roads 1907, Bull. 28.

²⁾ E. Ramann, Bodenkunde 1911, S. 22 und 37; vgl. auch Zeitschr. anorg. Chem. 1916, Bd. 95, S. 115 und 1918, Bd. 105, S. 81—96; Zentralbl. f. Min. 1921, S. 233—241; 266—272.

Wenn wir den Orthoklas $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ als Beispiel nehmen, so zerfällt er nach unserer heutigen Vorstellung durch die Hydrolyse zunächst vollständig in seine drei Komponenten, deren jede Wasser in das neugebildete Molekül aufnimmt:



Er zerfällt also in drei Komponenten, die sich physikalisch und chemisch recht verschieden verhalten.

Theoretisch muß bei einem bestimmten geringen Maße von Wasserzufuhr gerade so viel Wasser vorhanden sein, daß es gerade zur Aufnahme in die bei der Hydrolyse neugebildeten Moleküle ausreicht; während eine Lösung und Fortführung der neugebildeten Verbindungen noch nicht möglich ist. Es bilden sich dann also sogenannte Hydrate, die früher (S. 233) erwähnte Verwitterungserscheinungen veranlassen können. Diese Vorstufe ist als hydratische Verwitterung bezeichnet worden.

1. Die Kolloidstoffe der Verwitterung.

a) Die Kieselsäure

geht bei den einzelnen Silikaten wahrscheinlich in verschiedenen Formen in Lösung.

Über das chemische und physikalische Verhalten der Kieselsäuren liegen eine Reihe von Arbeiten vor, von denen namentlich die sehr wichtige ältere Arbeit von Mylius und Groschuff¹⁾ genannt sei, die leider nicht so bekannt geworden ist, wie sie verdient; von den neuen Arbeiten seien namentlich die von Schwarz und Menner²⁾, ferner besonders die von Willstätter, c. s.³⁾ hervorgehoben. Die Folgerungen, welche Tschermak⁴⁾ an seine Untersuchungen über den Bau der Kieselsäuren knüpfte, haben sich durch die Arbeiten von Pascal⁵⁾ als im wesentlichen unrichtig erwiesen.

Schwarz und Menner bringen die von ihnen untersuchten Kieselsäuren auf das folgende Schema:



¹⁾ F. Mylius und E. Groschuff, Ber. D. Chem. Ges. 1906, Bd. 39, S. 116.

²⁾ R. Schwarz und E. Menner, Ber. D. Chem. Ges. 1924, Bd. 57, S. 1477—1481; 1925, Bd. 58, S. 73—77.

³⁾ R. Willstätter, H. Kraut, K. Loblinger, Ber. d. D. Chem. Ges. 1925, Bd. 58, S. 2462—2466.

⁴⁾ G. Tschermak, Zeitschr. phys. Chemie, 1905, Bd. 53, S. 349. — Sitz.Ber. Ak. Wiss. Wien 1917, Bd. 126, S. 541—606.

⁵⁾ P. Pascal, C. R. 1922, Bd. 175, S. 814, 1063.

$12 \text{ SiO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$	Dekahydrat, noch nicht sicher bewiesen.
$12 \text{ SiO}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O}$	Nonahydrat, noch nicht sicher bewiesen.
$12 \text{ SiO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$	Granatsäure ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$).
$12 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	Dikieselsäure ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).
$12 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	Trikieselsäure ($\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$).

Doch sind die Eigenschaften dieser Säuren noch nicht in allen Teilen erforscht.

Im allgemeinen wird in einem großen Teil der geologischen und bodenkundlichen Literatur stillschweigend als selbstverständlich angenommen, daß alle diese Säuren gleichmäßig und sehr schnell in kolloide Kieselsäure übergehen.

Es ist aber jedem bekannt, der im Laboratorium nach den üblichen Methoden kolloide Kieselsäure dargestellt hat, daß bei der Dialyse im Anfang merkliche Mengen von SiO_2 durch die Membran entweichen¹⁾. Schon das weist auf molekulargelöste Kieselsäureformen hin. Sodann aber haben Mylius und Groschuff (a. a. O.) bei geringer Temperatur (0°) beim Ansäuern wasserreicher Silikate (z. B. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oder beim Vereinigen von Siliciumchlorid mit kaltem Wasser Lösungen von Kieselsäure erhalten, die eine deutliche Erniedrigung des Gefrierpunktes veranlaßten und die durch einen Zusatz von frisch bereitetem Eiweiß nicht getrübt wurden; diese als echte Lösungen erwiesenen Formen bezeichneten sie als α -Kieselsäuren. Aus ihnen entstehen durch Erwärmen oder tagelanges Stehen kolloide β -Kieselsäuren, die keine Gefrierpunktniedrigung veranlassen und durch Eiweiß gefällt werden. Die Forscher betonen aber ausdrücklich, daß sie mit dieser Unterscheidung in α - und β -Säuren nur die Zustandsformen (Molekülgestaltungen) bezeichnen wollten, und vermuten, daß mehrere Kieselsäuren in dem einen und dem andern Zustande auftreten könnten.

R. Willstätter, Kraut und Loblinger (a. a. O.) haben die Ergebnisse von Mylius und Groschuff weiter ausgebaut und durch Eindampfen von Kieselsäurelösungen im Vakuum echte Lösungen mit 5—7% SiO_2 erhalten, die nicht in den kolloiden Zustand übergingen. Eine Lösung mit 0,3% SiO_2 wurde bei Zimmertemperatur $4\frac{1}{2}$ Tage aufgehoben, ohne daß sie bei Zusatz von Eiweiß getrübt wurde und eine andere 3,5% Lösung ging erst nach einer Woche in das Kolloid über. Die molekularen Lösungen gaben durch Fällung mit Ammoniak Gelniederschläge. Willstätter vermutet, daß die von Zsigmondy²⁾ als vollkommen klar und ultramikroskopisch scheinbar homogen beschriebenen Kieselsäurelösungen vielleicht molekular gelöst sind. Die bei den Untersuchungen der Forscher zuerst rasch diffundierenden α -Kieselsäuren gehen zuerst allmählich in langsam diffundierende α -Formen

¹⁾ R. Zsigmondy (Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920, S. 210) erwähnt ebenfalls, daß bei der Dialyse erhebliche Verluste an Kieselsäure eintreten.

²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920, S. 210.

über und von diesen dann in die β -Kolloidform. Sie weisen übrigens darauf hin, daß bereits Graham beobachtete, daß kieselsaures Natrium durch eine Scheidewand ebenso leicht entweicht, wie Natriumsulfat.

In der Natur geht die Kieselsäure in den Verwitterungslösungen vielfach mit den Alkalien zu Alkalisilikat zusammen, das sich aber zum größten Teil allmählich wieder in molekular gelöstes Alkali und in Kieselsäure dissoziiert, die in den kolloiden Zustand übergeht. Durch Ausflockung wird es völlig zerstört, so daß reines SiO_2 abgeschieden wird¹⁾.

Durch die eben erwähnten Forschungsergebnisse ist also erwiesen, daß die bei der Verwitterung sich zunächst molekular lösende Kieselsäure unter günstigen Umständen auch längere Zeit sich in molekularer Form zu halten vermag und also auch an reinen chemischen Reaktionen in den Verwitterungslösungen teilnehmen kann, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird. Sie kann sowohl rein, als Kieselsäure, wie als Alkalisilikat auftreten.

Die aus der molekulargelösten Kieselsäure entstehenden Sole sind Tröpfchenkolloide und sind in alkalischen wie in schwach sauren wässrigen Lösungen, wie sie nach unseren bisherigen Kenntnissen in der Natur die Regel bilden, elektrisch negativ geladen. Allerdings gelingt es, durch allmähliche Steigerung des Säuregrades das SiO_2 -Sol positiv umzuladen, ohne daß Ausflockung eintritt²⁾. Doch dürfte dies nur in sehr seltenen Fällen in der Natur in Betracht kommen und wir dürfen in den Verwitterungslösungen die Kieselsäure wohl stets als elektrisch negativ ansehen.

Die Wertigkeit der negativen elektrischen Ladung der verschiedenen von Schwarz (a. a. O.) und Willstätter (a. a. O.) untersuchten Formen der Kieselsäure ist im kolloiden Zustand zweifellos unter einander verschieden und es muß deshalb als sicher angenommen werden, daß sie sich gegenüber der Flockung durch Elektrolyte oder durch andere Sole unter einander etwas verschieden verhalten. Leider liegen darüber noch keinerlei sichere Untersuchungen vor.

Von Wichtigkeit für die Beurteilung unserer heutigen Kenntnis der Silikatverwitterung ist die Tatsache, daß bisher die Dissoziationskonstante der Kieselsäuren nicht sicher bekannt ist. Nach der heute vorwiegenden Auffassung ist die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache, d. h. in wässriger Lösung wenig dissoziierte Säure und die mit ihr in den Silikaten verbundenen Kationen setzen z. B. bei der Hydrolyse reichlich OH^- -Ionen in Freiheit. Darauf beruht ja die alkalische Reaktion vieler Silikate (S. 267). Derartige alkalische Lösungen können dann relativ stark auflösend auf freien Quarz einwirken.

¹⁾ Alkalisilikatlösungen lassen sich durch einfache Dialyse in beträchtlichem Ausmaße von Alkali reinigen, so daß ziemlich reine kolloide Kieselsäure zurückbleibt.

²⁾ Vgl. Billitzer, Zeitschr. phys. Chem. 1905, Bd. 51, S. 129.

Nun beruht aber offenbar diese oft beobachtete alkalische Reaktion vieler Silikate im wesentlichen darauf, daß die mit der SiO_2 verbundenen Alkalien und alkalischen Erden molekular in der Lösung verteilt bleiben, während, wie bereits erwähnt, die Kieselsäure größtenteils in den kolloiden Zustand überzugehen pflegt, also so gut wie ganz aus dem Kreis der chemisch reaktionsfähigen Moleküle ausscheidet. Aus diesem Grunde haben auch Niggli und Johnston¹⁾ die herrschende Auffassung von der Schwäche der Kieselsäure angezweifelt. Praktisch aber dürfte dieser Hinweis im Bereich der bei den Vorgängen der chemischen Verwitterung herrschenden Temperaturen von untergeordneter Bedeutung sein.

b) Die Tonerde

ist von den drei zur Kolloidbildung neigenden Hauptbestandteilen der Silikate unter den bei der Verwitterung herrschenden Bedingungen der am schwersten bewegliche; sie geht bei der Hydrolyse der Silikate schnell aus der molekularen in kolloide Lösung über, die elektrisch positiv geladen ist und wird bei der tonigen Verwitterung in diesem Zustand leicht und meist vollständig von der negativen kolloiden Kieselsäure ausgefällt (vgl. weiter unten S. 309), während der Rest der stets im Überschuß vorhandenen Kieselsäure weiter wandert.

Allerdings kann diese gegenseitige Fällung verhindert werden, sobald ein Humussol (S. 291) als Schutzkolloid auftritt; unter dieser Bedingung kann auch der Fall eintreten, daß die Tonerde wandert und wo anders wieder abgesetzt wird. Das ist namentlich in den eigenartigen Bodenbildungen der Fall, die als Ortstein bezeichnet werden (vgl. S. 329). Dort kann die Tonerde zusammen mit anderen Kolloiden offensichtlich ausgelaugt und im Untergrunde angereichert werden.

In den meisten anderen Verwitterungsböden scheint die Annahme gerechtfertigt, daß Al_2O_3 als der verhältnismäßig beständigste Anteil bei der Verwitterung der Gesteine angesehen werden kann, so daß man in vielen Fällen den Gewinn oder Verlust an anderen Komponenten im Verlaufe der Verwitterung im Vergleich mit Al_2O_3 berechnen kann.

Weiterhin besitzt die Tonerde im Gegensatz zum Eisen, das sich sonst in vielen Fällen ihr ähnlich verhält, die wichtige chemische Eigenschaft, daß sie mit der in den Verwitterungslösungen verbreitetsten Säure, der Kohlensäure, keine Verbindungen bildet; dadurch wird eine Lösung und Wanderung im Gegensatz zum Eisen wesentlich behindert. Mit den starken Mineralsäuren, besonders der Schwefelsäure, aber bildet das Aluminium leicht molekularlösliche Verbindungen; und dort, wo sich bei der Verwitterung durch Zersetzung von Sulfiden bzw. Sulfaten freie Säure bildet, kann unter Umständen eine Auslaugung der Tonerde aus den Zersetzungspro-

¹⁾ P. Niggli und J. Johnston, N. Jahrb. f. Min. 1914, Bd. 37, S. 529.

dukten zustande kommen. Es werden also auch häufig kleine Mengen von Tonerde in molekularer Lösung aus dem verwitternden Gestein abtransportiert werden.

Es muß aber auch hier an die Tatsache erinnert werden, daß bei der Hydrolyse der Silikate die Tonerde, ebenso wie die Kieselsäure sich zunächst selbstverständlich molekular löst, und daß die einzelnen Moleküle erst nachher zu Molekulkomplexen (Sekundärteilchen) zusammentreten und so kolloide Lösungen bilden, soweit sie nicht eine Bindung mit Säuren, die bei der Verwitterung entstehen, molekularlösliche Verbindungen eingehen.

Über die Strukturen der kolloiden Formen Aluminiumhydroxyde sind wir durch die Arbeiten von Haber¹⁾, Willstätter c. s.²⁾, Kraut³⁾ und Böhm⁴⁾ durch Röntgen- und chemische Methoden gut unterrichtet.

Es handelt sich einerseits um das Orthohydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$, das die Zusammensetzung des Hydrargillits hat, andererseits das Metahydroxyd $\text{AlO}(\text{OH})$, das die Struktur des Bauxits und Diaspors hat; das zur ersten Form gehörende Gel zeigt große Adsorptionsfähigkeit, während die Adsorption des zweiten nur gering ist. Zwischen beiden Formen liegen mehrere Polyhydroxyde, und es entstehen bei gewissen Solbereitungsmethoden mehrere Formen nebeneinander. Besonders interessant ist, daß das in der Natur vermutlich häufige $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei seiner Bildung sehr stark reaktionsfähig ist, beim Altern aber an Reaktionsfähigkeit, also an Löslichkeit in Säuren und Basen sehr einbüßt.

Molekulare Lösungen der Tonerde sind bisher nicht bekannt.

Bei den Reaktionen zwischen Kieselsäure und Tonerde ist unter Umständen auch Adsorption von molekularen SiO_2 -Lösungen an $\text{Al}(\text{OH})_3$ Gel in Betracht zu ziehen.

c) Das Eisen.

Neben der Kieselsäure und dem Aluminium ist hier als drittes das Eisen zu nennen, das in den Silikaten im allgemeinen in zweiwertiger Form vorhanden ist und im Laufe der Verwitterungsvorgänge in die dreiwertige, unter den physikalischen Bedingungen der Erdoberfläche stabile Form des Eisenhydroxyds $\text{Fe}(\text{OH})_3$, übergeht, und das ebenfalls kolloide Lösungen bildet, die elektrisch positiv geladen sind, ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd.

Das Eisenhydroxyd ist der wichtigste färbende Bestandteil des Bodens, der auch schon Spuren der Verwitterung in noch verhältnismäßig frischen Gesteinen anzeigt. Seine Anwesenheit ist in den Böden des gemäßigten Klimas durch oft lebhaft gelbe bis braune Farbtöne gekennzeichnet, im tropischen und subtropischen Klima bilden sich in regen- und humusarmen

¹⁾ F. Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. 1922, Bd. 55, S. 1717.

²⁾ R. Willstätter c. s. ebenda 1925, Bd. 58, 2448–2458, 2458–2462.

³⁾ H. Kraut, Zentrabl. f. Min. 1926, A. S. 64–80.

⁴⁾ J. Böhm, Zeitschr. anorg. Chem. 1925, Bd. 149, S. 203–206.

Gebieten häufig rotgefärbte Böden; Ehrenberg¹⁾ u. A. nehmen an, daß dieses Eisenhydroxyd bereits im Solzustande rot gefärbt und negativ geladen sei, eine Vermutung, die bisher durchaus nicht begründet ist.

Das Ferrihydroxyd entsteht in den Verwitterungslösungen durch Oxydation aus zweiwertigen (Ferro-) Verbindungen (Karbonat, Sulfat) oder durch Hydrolyse dreiwertiger Fe-Salze [FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$].

Die Form, in der das Eisen an der Zusammensetzung der Verwitterungstone Anteil hat, ist bisher nicht in allen Fällen eindeutig aufgeklärt. Soweit es als Oxyd vorhanden ist, liegt es in kolloidaler Form vor; es ist aber zunächst noch nicht durch Versuche festgelegt, ob das Ferrihydroxyd bei der gegenseitigen Fällung der positiven Sole mit der Kieselsäure etwa einen Teil des Aluminiums vertreten kann, oder ob getrennt von der gegenseitigen Ausflockung Al_2O_3 — SiO_2 noch eine solche Fe_2O_3 — SiO_3 stattfindet. Weiterhin ungeklärt ist aber auch das Verhalten des Eisens unter reduzierenden Bedingungen, bei denen es also in zweiwertiger Form auftritt. Wir wissen nicht mit Sicherheit, ob es auch in diesem Zustande bei den Verwitterungsvorgängen in den kolloiden Zustand übergeht und mit dem Al_2O_3 gleichzeitig ausgeflockt wird, worauf allerdings manche Beobachtungen hinzuweisen scheinen, oder ob es etwa zunächst in echt gelöster Form vorhanden ist und zunächst vielleicht adsorptiv an das sich ausscheidende Al_2O_3 — SiO_2 -Gelgemenge gebunden wird.

Im Gegensatz zum $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist sein Stabilitätsbereich begrenzter; mit der in den Oberflächenwässern überall in größerer oder geringerer Menge vorhandenen Kohlensäure bildet es namentlich im sauerstoffarmen Medium leicht eine metastabile Verbindung, mutmaßlich ein Bikarbonat, das durch Entweichen der Kohlensäure und durch Zutritt von Sauerstoff wieder zerstört und in Kohlensäure und Ferrihydroxyd zurückverwandelt werden kann.

Auf diese Weise ist das Eisenhydroxyd gegenüber dem Aluminiumhydroxyd sehr leicht beweglich und kann unter günstigen Umständen vollständig aus dem Zersetzungsrückstand ausgelaugt werden. Neben dieser Herauslösung in Karbonatform kommt die Lösung durch Schwefelsäure oder andere Mineralsäuren nur untergeordnet in Betracht.

Nach den Röntgenuntersuchungen von J. Böhm²⁾ entsprechen Goethit und Rubinglimmer der Formel FeOOH , analog dem Diaspor und Bauxit, und die Minerale Limonit, brauner Glaskopf usw. stellen sich als fein kristalliner Goethit dar. Frisch bereitetes Ferrihydroxydsol ergibt kein Röntgenspektrum, die Teilchen sind zu klein und erscheinen amorph; beim Altern dehydratisieren sich die Sole zu Fe_2O_3 (Eisenglanz). Beim Erhitzen mit KOH entsteht Goethit.

¹⁾ P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, 3. Aufl. 1924, S. 424 und 435—437. Dort weitere Literatur.

²⁾ J. Böhm, Zeitschr. anorg. Chem. 1925, Bd. 149, S. 210—216.

Beim Eisenhydroxyd sind wir also über seine Eigenschaften noch weniger unterrichtet, als bei Kieselsäure und Tonerde.

Das in den Sickerwässern durch Oxydation von gelöstem Eisenbikarbonat entstehende Eisenhydroxydsol flockt gern auf der Oberfläche von Gesteinsteilchen aus; das kann man häufig z. B. in diluvialen Kiesen beobachten. Dies hat folgenden Grund: die meisten Mineralkörper sind an ihrer Oberfläche gegen Wasser elektrisch negativ geladen und dadurch wird bei der gegenseitigen Berührung mit dem positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol dieses koaguliert und setzt sich auf der Oberfläche des Gesteinsbrockens fest und kann beim Eintrocknen gelegentlich zum Bindemittel zwischen den Sand- oder Kiesteilchen werden. Kieselsäure dagegen und das ebenfalls negative Tonsol bleiben von solchen Wirkungen der Oberflächen unbeeinflusst und bedürfen für ihre Ausfällung andere Agenzien.

2. Chemische Reaktion zwischen Kieselsäure und Tonerde.

Bei der obigen kurzen Besprechung der kolloidbildenden Silikatbestandteile SiO_2 und Al_2O_3 wurde hervorgehoben, daß sie bei der Hydrolyse der Silikate zunächst stets in molekulare Lösung gehen und daß sie erst in der wässrigen Lösung meist relativ schnell durch Kondensation der Moleküle zu Molekülgruppen in den kolloiden Zustand übergehen; damit scheiden sie dann zunächst also aus dem Kreise der chemisch reaktionsfähigen Bestandteile aus.

Nun ist aber zweifellos während dieses ersten molekularen Lösungsstadiums, also noch vor dem Übergang in den kolloiden Zustand eine echte chemische Reaktion zwischen Kieselsäure und Tonerde möglich¹⁾, die zur Bildung kolloider Körper von der Zusammensetzung von Kaolin, Sericit oder ähnlichen Körpern führt (Eisen kann mit Kieselsäure Nontronit $[\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_3]$ bilden) und gewisse, allerdings bisher selten beobachtete Fälle können vielleicht für eine solche rein chemische Umsetzung unmittelbar am Entstehungsort der Kieselsäure und des Aluminiumhydroxyds sprechen. Vielleicht sind auf diese Weise gewisse Pseudomorphosen von Kaolin nach Granat, Beryll usw. zu erklären, sowie die interessanten Umwandlungen von Hornblende in Kaolin zu erklären, die E. Kaiser²⁾ neuerdings beschrieben hat.

Es entsteht nun die Frage, ob bei diesen wichtigen Reaktionen im Boden zunächst vorwiegend kolloidchemische, also vorwiegend physikalische oder rein chemische Vorgänge in erster Linie beteiligt sind; und zwar handelt es sich dabei nicht nur um die gegenseitige Ausfällung der Aluminium-Kieselsäure-Gele, sondern auch um die weiter unten (S. 312) zu besprechende Bindung gewisser Kationen („Basen“) durch sie.

¹⁾ F. Behrend, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1927, Bd. 49, M., S. 23–27.

²⁾ E. Kaiser, Zeitschr. Krist. 1923, Bd. 58, S. 134–135.

Eine Reihe von Forschern vertritt die Auffassung, daß solche rein chemischen Reaktionen bei der Verwitterung vorwiegen und R. Ganßen (R. Gans)¹⁾ z. B. gehört dieser Richtung der bodenkundlichen Forscher an; er stellte seine sehr zahlreichen Versuche vorwiegend in stark alkalischem Medium an und kam auf Grund seiner Untersuchungen zu der Vorstellung, daß auch das Aluminiumhydroxyd und die Kieselsäure der Verwitterungslösungen vorwiegend chemisch miteinander reagieren und daß sich dabei zeolithähnliche Aluminiumsilikate bilden, d. h. echt chemische Reaktionsprodukte, Salze einer oder mehrerer Alumokieselsäuren mit Alkalien oder Erdalkalien, für die Ganßen die Molekularformel $[3 + \text{Mol SiO}_2 \cdot 1 \text{ Mol Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ Mol Base}]$ fand und er fügt hinzu, daß diese Silikate auch 4, 6 und mehr Moleküle SiO_2 enthalten können und daß 3 Mol SiO_2 das Minimum darstellen. Das Molekularverhältnis 1 Mol Al_2O_3 :1 Mol Base jedoch bleibe in den neutralen Silikaten stets konstant; und zwar seien die Basen vorwiegend an die Tonerde gebunden, die also die Funktion einer Säure annimmt, in gewissen Fällen auch an die Kieselsäure.

Sobald aber die restierende Alkalität nicht genügend groß war, um die über die stöchiometrischen Verhältnisse hinaus vorhandene Kieselsäure in „kristalloider“ Lösung zu erhalten, vermengt sich die überschüssige Kieselsäure in kolloider Form mit dem Reaktionsgemisch und ist als Verunreinigung aufzufassen.

Solche Vorgänge dürften in der Natur sehr häufig auftreten, da durch verschiedene Vorgänge meist nicht die nötige Alkalität gewahrt bleibt. Das Produkt wären dann tonige Rückstände, die in ihrer Zusammensetzung stark schwanken und der Aufstellung einer chemischen Formel widerstreben.

Van Bemmelen²⁾ teilte die Zersetzungsprodukte der tonigen Verwitterung ein in zwei „Komplexe“. Der erste Anteil, „Komplex A“ umfaßt die durch Salzsäure auflösbaren vorwiegend kolloiden Bestandteile (Allophanoide), während der Komplex „B“, wahrscheinlich ebenfalls meist in kolloidem Zustande, durch Schwefelsäure aufschließbar ist; er hat eine wesentlich konstantere Zusammensetzung als der Komplex A, die sich der Zusammensetzung des Kaolins auffällig nähert (Feldspatrestton). Die durch die H^+ -Ionen der aufschließenden Säuren wieder ausgeflockte Kieselsäure suchte van Bemmelen stets durch Behandlung des jeweiligen Rückstandes mit Natronlauge zu bestimmen.

Die Feststellung der Zusammensetzung des salzsäurelöslichen Bodenanteils ist nun mit gewissen Unsicherheiten verbunden; so hat z.B. v. Sigmond³⁾

¹⁾ R. Ganßen (Gans), Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1905, S. 179—211; 1906, S. 63—94; 1913, Bd. 34, S. 242—282; 1914, Bd. 35, S. 219—255. S. 273—279 und 299—306; Zentrabl. f. Min. 1913, S. 699—712; 1914, Internat. Mitt. Bodenk. 1913, Bd. 3, S. 529. Mitt. a. d. Labor. pr. geol. Landesanst. 1922, H. 4.

²⁾ J. M. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. 1916, Bd. 66, S. 322—357.

³⁾ A. v. Sigmond, Internat. Mitt. Bodenk. 1915, Bd. 5, S. 197.

an einem besonders günstigen Beispiel gezeigt, daß je nach der bei der Behandlung mit Salzsäure befolgten Aufschlußmethode das Ergebnis gelegentlich in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann; die scheinbare Zusammensetzung eines solchen Verwitterungssilikats kann also je nach der Arbeitsmethode unter Umständen ein sehr wechselndes Bild geben. Deshalb lehnten sowohl v. Sigmond (a. a. O.) wie besonders Wiegner¹⁾ die Berechnung eines molekularen Verhältnisses des „Komplexes A“ auf Grund des salzsauren Bodenauszeuges ab.

Es dürfte für den Verlauf der Zersetzungsreaktionen nämlich das folgende zu berücksichtigen sein. Zweifellos haben im Anfang der hydrolytischen Auflösung der Silikate rein chemische Reaktionen statt, wie wir sie eben angedeutet haben; es ist aber zu beachten, daß nach unserer bisherigen Kenntnis der Übergang der molekularen Lösungen von SiO_2 und Al_2O_3 in den Kolloidzustand meist ziemlich schnell verläuft; daher kommt mindestens ein Teil der Einzelmoleküle von Si und Al nicht mehr zur chemischen Reaktion miteinander, sondern es müssen kolloidchemische, also vorwiegend physikalische Reaktionen, zwischen den beiden Stoffen statthaben, deren Vorgänge im nächsten Abschnitt besprochen werden sollen.

Die Folge dieser Kolloidreaktionen ist, daß sich neben und zwischen den neugebildeten chemischen Reaktionsprodukten Kolloidniederschläge bilden, deren Zusammensetzung mehr oder weniger von der der chemischen Reaktionsprodukte abweicht. Sie müssen das gegebenenfalls vorhandene klare chemische Verhältnis Si:Al natürlich vermischen, zumal das Mengenverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ je nach der Konzentration und Oberflächenenergie der reagierenden Lösungen und je nach der Wasserstoffionenkonzentration innerhalb gewisser Grenzen schwanken kann.

Manche Forscher glauben die Molekularreaktionen überhaupt vernachlässigen zu müssen und stellen die Kolloidreaktionen allein in den Vordergrund.

G. Wiegner¹⁾ hat diese Auffassung besonders stark betont.

3. Chemische Reaktionen in den Gelniederschlägen.

Das in den Subkapillaren der Gelniederschläge festgehaltene Wasser ist nicht chemisch inaktiv, sondern wirkt ebenfalls auflösend und wieder ausfällend auf die einschließenden Gelwände. Dadurch kann eine molekulare Umlagerung der Gelmenge erfolgen in der Art, daß einerseits definierte chemische Körper, z. B. von der Zusammensetzung des Kaolins entstehen, andererseits können kolloide Substanzen allmählich zu kristallinen Aggregaten umgelagert werden, ein Vorgang, der als „Altern der Kolloide“ bezeichnet wird.

¹⁾ G. Wiegner, seine Ansichten besonders übersichtlich zusammengefaßt in Boden und Bodenbildung; Steinkopf, Dresden, 3. Aufl. 1924.

4. Physikalische Reaktionen der kolloiden Phasen von SiO_2 und Al_2O_3 .

Wir haben also als Produkte der hydrolytischen Spaltung der Silikate bei der Verwitterung neben den stets molekular gelösten Alkalien und alkalischen Erden drei Stoffe, die bei normaler Temperatur im wässerigen Medium in kolloidale Lösung zu gehen pflegen, nämlich zwei elektrisch positiv geladene: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, ferner zwei im allgemeinen negativ geladene; die Kieselsäure $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und den weiter unten zu erwähnenden Kolloidton (S. 310). Dazu kommen noch in vielen Fällen die Produkte der Zersetzung der organischen Substanz auf der Erdoberfläche, die negativ geladenen Humussole, die einerseits eine physikalische Schutzwirkung gegen die Ausfällung der anderen Sole auszuüben imstande sind, andererseits durch Aufsaugung von Sauerstoff und Abspaltung von Kohlensäure chemisch auf die anorganischen Stoffe einwirken können (vgl. S. 286 ff.).

Als erster hat wohl Biltz¹⁾ auf die heute allgemein bekannte Tatsache hingewiesen, daß kolloide Stoffe nicht nur durch Elektrolyte mit entgegengesetztem elektrischem Vorzeichen aus ihrem Dispositionsmittel ausgeflockt werden, sondern daß sich auch zwei Solen gegenseitig kaagulieren können, wenn ihre Teilchen elektrisch entgegengesetzt geladen sind: und zwar gilt diese Regel insbesondere für hydrophobe²⁾ Sole, zu denen Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd zu rechnen sind, aber auch die Kieselsäure, die schon stark zu den hydrophilen Solen hinneigt und in sehr vielen Eigenschaften zu ihnen zu rechnen ist, zeigt das gleiche Verhalten.

Diese gegenseitige Ausfällung der entgegengesetzt geladenen Sole ist nun am vollständigsten, wenn der Betrag der elektrischen Ladung ihrer Teilchen annähernd gleichwertig ist. Ist das eine Sol in einem nicht zu großen Überschuß vorhanden, so wird der in geringerer Menge in der Lösung anwesende kolloide Körper annähernd vollständig ausgeflockt, gleichzeitig mit ungefähr äquivalenten Mengen des im Überschuß vorhandenen Sols, und der weitere Anteil dieses letzteren kann zunächst ungestört in kolloider Lösung bleiben und wandern, wenn keine oder nicht ausreichende Menge von Elektrolyten im Dispositionsmittel anwesend sind).

Ist dagegen das eine Sol in erheblichem Überschuß vorhanden, so tritt fast stets keine Koagulation ein, höchstens ist eine geringe Trübung zu beobachten; das Solgemenge erhält die Ladung und die Eigenschaften des im Überschuß vorhandenen Kolloids: die in der Minderheit vorhandenen Teilchen nehmen den Ladungssinn der Teilchenart an, die im Überschuß vorhanden ist³⁾.

¹⁾ W. Biltz, Ber. d. D. Chem. Ges. 1904, Bd. 37, S. 1095—1116.

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 1923, S. 496.

³⁾ F. Behrend, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1924, S. 81—89; 102—108.

Zum Beispiel stellt das aus vielen Verwitterungstonen durch Schütteln zu erhaltende Aluminium-Kieselsäuresol¹⁾ (Kolloidton), das wie das Kieselsäuresol ein elektrisch negativ geladenes Tröpfenkolloid ist, keinen ganz einheitlichen chemischen Körper dar, wie die Untersuchung zeigt, sondern erweist sich als ein Gemenge aus SiO_2 -Sol und Al_2O_3 -Sol, bei dem der ursprünglich positive Al_2O_3 -Anteil durch die im Überschuß vorhandene SiO_2 umgeladen ist.

Diese vorwiegend physikalischen Reaktionen zwischen kolloiden Lösungen mit entgegengesetztem Vorzeichen sind also dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung um so vollständiger wird, je gleichwertiger die elektrischen Ladungen der beiden Reaktionskomponenten sind, und daß eine Ausfällung gänzlich unterbleiben kann, wenn das eine der beiden Sole im großen Überschuß vorhanden ist; sie stehen daher in ausgesprochenem Gegensatz zu den rein chemischen Reaktionen, bei denen die Ausfällung des Reaktionsprodukts am vollständigsten ist, wenn die eine der Komponenten im Überschuß zugesetzt wird.

Aus diesen Erfahrungstatsachen ergibt sich nun das folgende: die bei der Hydrolyse der Silikate freiwerdende negative Kieselsäure muß mit dem bei dem gleichen Vorgang entstehenden positiven Aluminiumhydroxyd und etwa anwesendem Eisenhydroxyd in physikalische Wechselwirkung treten und die entgegengesetzt geladenen Teilchen müssen sich gegenseitig im ungefähren Verhältnis der Größenordnung ihrer elektrischen Ladung entladen, sich gegenseitig ausflocken. Es bildet sich also ein Gemenge der Gele von SiO_2 und Al_2O_3 , in dem wahrscheinlich ein wechselnder Teil des letzteren durch das etwa anwesende $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gel vertreten werden kann²⁾.

Da nun je nach der Beschaffenheit des ursprünglichen Silikates und nach den Entstehungsbedingungen die physikalischen Eigenschaften der Sole wechseln können, insbesondere die Größenordnung ihrer Teilchen und damit auch ihrer elektrischen Ladung, so muß schon deswegen das Verhältnis zwischen SiO_2 und Al_2O_3 im entstehenden Niederschlag wesentlichen Schwankungen unterworfen sein. Weiterhin muß aber auch je nach der Zusammensetzung der einzelnen primären Mineralien und der Verwitterungsart das Verhältnis zwischen Al_2O_3 und SiO_2 in weiten Grenzen schwanken. Und ferner hängt es von der Art und Konzentration der in jeder Verwitterungslösung vorhandenen Elektrolyte ab, ob und wieviel von den überschießenden, also nicht durch gegenseitige Entladung ausgeflockten Solen noch durch diese Elektrolyte gefällt wird. Infolgedessen kann der in dem

¹⁾ Vgl. P. Ehrenberg und G. Given, Kall. Zeitschr. 1915, Bd. 17, S. 33.
E. Blanck, Journ. f. Landwirtschaft 1912, Bd. 60, S. 75.

²⁾ Da, wie unten gezeigt wird, im allgemeinen die Zersetzung in Gegenwart von Kohlensäure vor sich geht, so wird das Eisen häufig als Bikarbonat gelöst vorhanden sein, also für die Ausflockung nicht in Frage kommen.

Gelgemenge vorhandene Anteil der Kieselsäure z. T. erhebliche Schwankungen aufweisen.

Es muß aber auch nochmals betont werden, daß noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, ob wirklich in allen Fällen infolge der Hydrolysewirkung kolloide Lösungen entstehen, die mit einander reagieren, es muß vielmehr angenommen werden, daß sich unter gewissen Umständen zunächst gewisse molekular gelöste Salze, namentlich des Al_2O_3 bilden können, als deren Reaktionsprodukte erst kolloidstruierte Körper zustandekommen.

Die Fällungsreaktionen zwischen Kieselsäure- und Aluminiumhydroxydsolen sind von mehreren Forschern untersucht worden.

Eine Zusammenstellung der älteren Literatur gab W. Gottwald¹⁾, der bei seinen eigenen Versuchen Natriumsilikat sowie Aluminiumchlorid und -Sulfat verwandte. Sehr interessant sind auch die Untersuchungen von H. Stremme²⁾, der z. T. Wasserglaslösungen und Aluminiumazetat benutzte. Weiterhin hat z. B. v. Sigmond³⁾ Lösungen von Natriumaluminat und Natriumsilikat in dem Verhältnis 1 Mol Al_2O_3 :1 SiO_2 bis 1 Mol Al_2O_3 :20 Mol SiO_2 mit einander gemischt; das Reaktionsmedium wurde stark alkalisch gehalten und die erhaltenen Niederschläge zeigten Molverhältnisse, die zwischen 1 Al_2O_3 :2,672 SiO_2 und 1 Al_2O_3 :6 SiO_2 schwankten. Zur Aufnahme von Basen wurden die Niederschläge noch mit CaCl_2 versetzt. Sigmond ging von der Anschauung aus, daß es sich hier um rein chemische Reaktionsprodukte handeln könnte, und versuchte, seine Analysenergebnisse in Formeln auszudrücken; doch befriedigten ihn seine Resultate in dieser Hinsicht nicht, so daß er die Möglichkeit ins Auge faßte, daß es sich um Gelgemenge von SiO_2 und Al_2O_3 handeln könne.

Durch Anwesenheit von Kohlensäure, auch Spuren starker Mineralsäuren dürften aber in der Natur die Verwitterungslösungen meist nicht so stark alkalisch sein, wie von Sigmond angenommen, sondern häufig sogar schwach sauer und auf dieser Grundlage haben mehrere Arbeiten von R. Schwarz und Mitarbeitern unsere Kenntnis über diese Flockungsreaktionen erheblich weiter gebracht. So fanden R. Schwarz und Brenner⁴⁾, daß in neutralem wässrigem Medium bei Umsetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit SiO_2 -Sol bei einem Molverhältnis 1 Al_2O_3 :6 SiO_2 ein Bodenkörper von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt, der zunächst amorph ist, beim Altern aber in eine kristalline kaolinähnliche Verbindung übergeht. Bei den beim Zerfall des Orthoklas vorliegenden stöchiometrischen Verhältnissen entsteht also als Reaktionsprodukt aus den sehr verdünnten Solen ein Körper von kaolinartiger Zusammensetzung.

¹⁾ W. Gottwald, Inaug. Diss. Erlangen 1913.

²⁾ H. Stremme, Centralbl. Min. 1908, S. 622—639; 661—669.

³⁾ v. Sigmond, Int. Mitt. Bodenk. 1915, Bd. 5, S. 199—202.

⁴⁾ R. Schwarz und Brenner, Ber. D. Chem. Ges. 1923, Bd. 56, S. 1433.

Ferner hat Schwarz in Gemeinschaft mit Walcker¹⁾ die Abhängigkeit der gegenseitigen Fällungsgrenzen der Tonerde und Kieselsäure in dem Verhältnis $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 6 \text{ SiO}_2$ von der Wasserstoff-Ionenkonzentration (p_{H}) untersucht; diese wurde durch einen Zusatz freier HCl erreicht, der in erheblichen Grenzen, nämlich $p_{\text{H}} = 4,10 - 9,25$ wechselte. Es ergab sich, daß gegenseitige Flockung nur erfolgte in dem eng begrenzten Bereich eines schwach sauren Mediums, wenn $p_{\text{H}} = 4,5 - 5,2$ beträgt und zwar lag das Optimum bei $p_{\text{H}} = 4,8 - 5,0$. In extrem sauren und alkalischen Lösungen erfolgten interessanterweise überhaupt keine Ausflockungen. Bei schwacher Azidität erfolgte ebenfalls keine sofortige Ausfällung, sondern die Flüssigkeit blieb zunächst nur getrübt.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch die Beobachtung, die in Übereinstimmung mit der Annahme des rein kolloiden Charakters des Aluminium-Kieselsäureniederschlags ist, daß sich nämlich das Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ändert, wenn der Bodenkörper längere Zeit unter der Reaktionsflüssigkeit liegen bleibt; dies Verhältnis wuchs z. B. bei einer Liegezeit von $2\frac{1}{2}$ Monaten von ungefähr $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2$ auf $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,60 \text{ SiO}_2$, eine Zusammensetzung, die nach Schwarz den natürlichen Allophanen entspricht.

Die für diese Reaktionen nötige Säure sieht Schwarz wohl mit Recht vorwiegend in der allgegenwärtigen Kohlensäure und er bestimmte die p_{H} des mit CO_2 gesättigten reinen Wassers bei Atmosphärendruck und 20°C zu 3,8, bei 70° zu 4,2 (vgl. dazu S. 280). Im Wasser gelöste Karbonate erniedrigen allerdings diese Azidität, doch scheint häufig das Wasser der Verwitterungslösungen trotzdem die nötige H-Ionenkonzentration zu besitzen, die für die Bildung kaolinähnlicher Reaktionsprodukte nötig ist und vielleicht wirken dabei auch gewisse Mineralsäuren, z. B. H_2SO_4 mit. Die überschüssige Kieselsäure bleibt selbstverständlich zunächst in Lösung und wandert zusammen mit den Alkalien, bis auch sie irgendwo durch Elektrolyte oder andere Agenzien geflockt wird.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von E. Blanck²⁾ hervorzuheben, daß der als „Kolloidton“ bezeichnete Bodenanteil in bezug auf Tonerde und Kieselsäure eine nicht ganz konstante Zusammensetzung aufweist, die in den von ihm untersuchten Proben um $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,7 - 2,5 \text{ SiO}_2$ schwankt.

Die bei der Verwitterung frisch gebildeten Sole können also sofort und an der Stelle der Muttersubstanz mit einander in Reaktion treten und ein Gemenge von der Zusammensetzung des Kaolinit oder eine Vorstufe dazu bilden, während die Alkalien und die überschüssige SiO_2 fortgeführt werden.

¹⁾ R. Schwarz und R. Walcker, Zeitschr. anorg. Chemie 1925, Bd. 145, S. 304.

²⁾ E. Blanck, Journ. f. Landwirtsch. 1912, Bd. 60, S. 75 und Landw. Versuchsstat. 1918, Bd. 91, S. 81—95.

Mängel in den bisherigen Versuchsanordnungen.

Eine Frage haben die bisherigen Untersuchungen nicht gelöst: Fast alle Forscher benutzten für ihre Versuche nicht etwa möglichst reine Sole, sondern molekulargelöste Stoffe, wie das Chlorid, Sulfat oder Acetat der Tonerde und auch die benutzten Kieselsäureverbindungen dürften nicht in allen Fällen vollständig in kolloide SiO_2 und Alkalihydroxyd hydrolysiert gewesen sein. Es ist also die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß im Anfang der gegenseitigen Einwirkung Ionenreaktionen auftreten, deren Produkte wahre, wohldefinierte chemische Körper sind in zunächst kolloider Form; im weiteren Verlauf der Reaktion erst bilden sich vielleicht die Sole der Tonerde und Kieselsäure, die sich gegenseitig ausflocken oder durch Elektrolyte koaguliert werden und die durch ihre wechselnde Zusammensetzung das Bild wesentlich ändern.

Insbesondere legen die Versuche von Schwarz den Gedanken nahe, ob nicht innerhalb des von ihm gefundenen Optimums der H-Ionenkonzentration die Verhältnisse besonders günstig liegen für das längere Verharren der Kieselsäure im molekularen Zustande, und damit in chemischer Reaktionsfähigkeit, während die von ihm zugesetzten Cl-Ionen für die Aktionsfähigkeit der Al-Ionen von Vorteil waren.

5. Adsorption und Austausch der Kationen.

Durch die eben geschilderten Vorgänge bilden sich also im Verwitterungsboden Gemenge der Gele von Al_2O_3 und SiO_2 mit sehr wechselndem Wassergehalt und denen Eisen in zwei- oder dreiwertiger Form in sehr wechselnden Mengen beigemengt sein kann. Diese haben nun die interessante und für den Ackerbau sehr wichtige Eigenschaft, daß sie aus den im Boden wandernden molekularen Lösungen die Kationen gewisser stark hydrolysierter basisch reagierender molekular gelöster Stoffe, sogenannte Basen, aufnehmen und in sich in irgend einer Form binden, und zwar handelt es sich in erster Linie um die einwertigen Kationen K, Na, NH_4 und um die zweiwertigen Ca und Mg, die zu diesen gehörenden Anionen dagegen, wie Cl, SO_4 , NO_3 usw. werden nicht von den Gelen mit aufgenommen; sie können in der Lösung zunächst frei wandern.

Die Adsorption ist aber wahrscheinlich im wesentlichen auf die durch Salzsäure zersetzlichen Teile der Zersetzungsrückstände beschränkt („Komplex A“ S. 307), während die kaolinähnlich zusammengesetzten, schwefelsäurelöslichen Kolloide des „Komplexes B“ sich an den Adsorptionsvorgängen nur unwesentlich beteiligen.

Nun verhalten sich aber diese Kationen („Basen“) in bezug auf ihre Bindung an die Aluminium-Kieselsäure Gele nicht gleichartig, noch ist eine stärkere Bindung der zweiwertigen gegenüber den einwertigen zu beobachten.

Zwar kann das eine gegen das andere nach Äquivalenten in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz ausgetauscht werden, je nach der Konzentration, also dem Ionengehalt, der reagierenden Lösungen¹⁾

In verdünnten Lösungen aber, wie sie sich im allgemeinen bei den Verwitterungsvorgängen bilden, halten die Gelgemenge von Aluminium und Kieselsäure im Boden am festesten das Ammonium, von dem aber ein Teil ziemlich schnell in Salpetersäure übergeführt zu werden scheint²⁾, nächst diesem das Kalium, und wenn in ihnen ursprünglich Ca^{++} , Mg^{++} oder Na^+ -Ionen in wesentlichen Mengen enthalten sind, so können diese leicht und vollständig gegen die zuerst genannten ausgetauscht werden und in Lösung weiter wandern. Mit am leichtesten ist das Na aus diesem Verbande zu lösen, leichter als Ca und Mg und diese seine Eigenschaft bedingt es, daß das Natrium sich im Meerwasser und in abflußlosen Seen in so erheblichen Mengen anreichert im Gegensatz zum Kalium, trotzdem dieses letztere in den Primärgesteinen der Erdrinde in ungefähr gleicher Menge vorhanden ist, wie das Natrium.

Im übrigen werden auch Ammonium und Kalium im Boden nicht so fest gebunden wie das häufig angenommen wird, sondern es werden stets wieder Teile der von den Kolloidsubstanzen im Boden aufgenommenen Kationen auf die Bodenflüssigkeit abgegeben, entsprechend den Gesetzen vom chemischen Gleichgewicht³⁾. Der Boden kann also unter Umständen z. B. wieder erhebliche Mengen von Kali verlieren⁴⁾.

Interessant ist in diesem Zusammenhang übrigens die Beobachtung von Lemmermann⁵⁾, daß die Bindung der Kationen durch Gegenwart gewisser Salze erhöht oder erniedrigt werden kann. So wird nach seinen Untersuchungen Ammonium stärker adsorbiert bei Anwesenheit von CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, KCl, MgCl_2 ; dagegen wird die Adsorption beeinträchtigt durch Ätzkalk, Magnesia, Kali- und Natronsalze.

Der Austausch dieser in den Aluminium-Kieselsäuregelen im Boden vorhandenen Kationen gegen andere findet charakteristischerweise in ungefähr äquivalenten Mengen statt, d. h. ungefähr Mol gegen Mol⁶⁾.

1) F. Campbell, Landw. Versuchsstat. 1907, Bd. 65, S. 250—252.

G. Kornfeld und V. Rothmund, Zeitschr. Anorg. Chem. 1918, Bd. 103, S. 129; 1919, Bd. 108, S. 215; 1920, Bd. 116, S. 16.

2) F. Münter, Landw. Versuchsstat. 1917, Bd. 90, S. 157.

3) D. J. Hissink, Landw. Versuchsstat. 1913, Bd. 81, S. 377.

A. Günther-Schultze, Zeitschr. Elektrochem. 1922, Bd. 28, S. 85—89.

G. Wiegner, Journ. f. Landw. 1912, Bd. 60, S. 111 und 197. 1913, Bd. 61, S. 11.

4) E. Ramann, Mitt. Landwirtsch. Ges. Bd. 33, S. 504.

5) O. Lemmermann, Fühlings Landw. Ztg. 1912, Bd. 61, S. 240.

6) Vgl.: R. Gans, Internat. Mitt. Bodenk. 1913, Bd. 3, S. 529.

G. Wiegner, Journ. f. Landwirtschaft 1912, Bd. 60, S. 111—150 und 197—222.

E. Ramann, Zeitschr. anorg. Chem. 1916, Bd. 95, S. 115; 1918, Bd. 105, S. 81—96.

Die gleichen Eigenschaften wie die natürlichen Aluminium-Kieselsäuregele in bezug auf die Bindung der Kationen zeigen auch die künstlich nach einem patentierten Verfahren hergestellten entsprechenden Gelgemenge, die als „Permutit“ bezeichnet und zur Wasserreinigung benutzt werden¹⁾, und die meisten Versuche über den Austausch der Kationen sind nicht mit den natürlichen, sondern mit diesen künstlichen Gelen angestellt. Übrigens ist das gleiche Verhalten auch an den anderen Gelmengen, namentlich solchen von SiO_2 mit den Hydroxyden von Sn, Pb, Zr, Ti beobachtet²⁾.

Nun besitzen die kristallisierten Zeolithe, wie seit langem bekannt ist, die Fähigkeit, gewisse in ihnen enthaltene Kationen unter bestimmten Bedingungen gegen andere auszutauschen, und zwar in molekularem Verhältnis und meist ohne ihren inneren Bau in sonst irgend einer Weise zu verändern. In Analogie damit bezeichnet man häufig die kolloiden Gemenge von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd mit wechselndem bis fehlendem Gehalt an Ferrihydroxyd im Boden nach dem Vorgange von Mulder³⁾ als „Bodenzeolithe“ oder „Austauschzeolithe“.

Während die den vorwiegend chemischen Standpunkt vertretenden Forscher, wie Ganß (vgl. S. 307) annehmen, daß die Kationen der Alkalien, der alkalischen Erden und des Ammoniums mit dem Aluminium oder auch der Kieselsäure wohl definierte Verbindungen bilden, sehen die von der kolloidchemischen Betrachtungsweise ausgehenden Autoren in der Bindung dieser Ionen durch die Gele die Bildung von Adsorptionsverbindungen, zu mal aus zahlreichen Beobachtungen⁴⁾ eindeutig hervorzugehen scheint, daß der Austausch der Basen durchaus entsprechend der Freundlichschen Adsorptionsisotherme vor sich geht.

Dabei sei betont, daß mit dem Ausdruck Adsorption hier im allgemeinen zunächst weiter nichts, als eine Erhöhung der Konzentration des in Lösung befindlichen Kations an den Grenzflächen des adsorbierenden Gels verstanden wird gegenüber der Ionenverteilung in der Hauptmenge der wässrigen Lösung. Das dazu gehörende Anion dagegen bleibt in nahezu unveränderter Konzentration in der Lösung zurück und nimmt eine äquivalente

¹⁾ R. Gans, Jahrb. Kgl. preuß. geol. Landesamt 1905, Bd. 26, S. 179—216; 1906, Bd. 27, S. 63—91.

²⁾ Patentschrift Nr. 274650, Klasse 85b, Gruppe 1; zitiert nach Kolloidzeitschr. 1914, Bd. 15, S. 175.

³⁾ J. G. Mulder, Chemie der Ackerkrume, Berlin 1863, Bd. 1, S. 384. M. hat anscheinend die Bezeichnung „Zeolithe“ für die salzsäurelöslichen Tonerdesilikate des Bodens zuerst gebraucht. Er erkannte auch bereits, daß sie „gallertartige“ Struktur besitzen und die Eigenschaft haben, gewisse Basen in sich aufzunehmen.

⁴⁾ z. B.: J. H. Aberson, Kolloidzeitschr. 1910, Bd. 10, S. 13—22.

G. Wiegner, Journal f. Landw. 1912, Bd. 50, S. 111—150; 197—220; Zentralbl. f. Min. 1914, S. 262.

D. J. Hissink, Landw. Versuchsstat. 1913, Bd. 81, S. 377.

Ferner dagegen: R. Gans, Zentralbl. f. Min. 1913, S. 273 ff.; 1914, S. 699 ff.

Menge weniger leicht adsorbierbarer Kationen an sich, so daß man also von einer Austauschadsorption reden kann. (Ein kleiner Teil der Anionen wandert allerdings bei der Adsorption mit den Kationen zur adsorbierenden Grenzfläche.) Dieser Konzentrationsänderung kann unter geeigneten Umständen eine chemische Reaktion zwischen der Oberflächenschicht des Gels und den in Lösung befindlichen Ionen folgen, diese kann aber auch unterbleiben. Eine befriedigende Erklärung für diese Vorgänge besteht bisher nicht.

Im Gegensatz zu den eben besprochenen Ionen, die verhältnismäßig leicht beweglich bleiben, bildet die Phosphorsäure mit den im Boden vorhandenen Basen (Al, Ca, Mg, Fe), auch gelegentlich mit der Kieselsäure, relativ schwer lösliche echte chemische Verbindungen, die also mit den Adsorptionsverbindungen in ihrem Verhalten nicht zu vergleichen sind.

Die Aluminium-Kieselsäuregele im Boden sind also durch die Bildung von Adsorptionsverbindungen charakterisiert und stehen dadurch im Gegensatz zu den kristallisierten Zeolithen; ferner haben Messungen des elektrischen Leitvermögens an Zeolithen und Permutiten, wie sie Günther-Schultze¹⁾ und Weigel²⁾ ausgeführt haben, gezeigt, daß die Permutite in ihrer amorphen Grundmasse ein rein elektrolytisches Ionenleitvermögen aufweisen, während die Zeolithe keine beweglichen Ionen besitzen; das in ihnen enthaltene Wasser ist molekular eingelagert und ihre Leitfähigkeit bleibt deshalb äußerst gering. Wenn sich daher E. Blanck³⁾ gegen die Bezeichnung der adsorptionsfähigen kolloiden Bodenbestandteile als „Zeolithe“ wendet, so scheint dieser Einwurf vollauf berechtigt.

Wülfing⁴⁾ schlug übrigens bereits 1900 vor, die Bezeichnung „Bodenzeolithe“ zu verwerfen, da sich die Tonerde-Kieselsäuregele des Bodens grundsätzlich von den kristallisierten Zeolithen unterscheiden; er schlug statt dessen den Namen „Geolyte“ vor, der sich aber nicht eingebürgert hat.

6. Einfluß der Kolloide und Elektrolyte auf die Struktur des Verwitterungsbodens.

Es ist bereits früher hervorgehoben, daß die Ionen der in den Verwitterungslösungen vorhandenen Salze nicht nur von den im Boden gebildeten Aluminium-Kieselsäuregele adsorbiert werden, sondern daß sie auch die Flockung derselben aus den Verwitterungslösungen veranlassen, soweit noch ein Überschuß nach der Koagulation durch gegenseitige Entladung vorhanden ist. Und selbstverständlich flocken die dreiwertigen Ionen (besonders Fe⁺⁺⁺

¹⁾ A. Günther-Schultze, Zeitschr. phys. Chem. 1914, Bd. 89, S. 168—178; Zeitschr. Elektrochem. 1920, Bd. 26, S. 472.

²⁾ O. Weigel, Zeitschr. Kristallogr. 1923, Bd. 58, S. 183—202.

³⁾ E. Blanck, Fühlings landw. Ztg. 1913, Bd. 62, S. 560.

⁴⁾ E. A. Wülfing, Jahresber. Ver. vaterl. Natk. Württemb. 1900, Bd. 56, S. 1.

im Ferrisulfat) stärker als die zweiwertigen (unter diesen ist besonders wichtig Ca^{++}), diese stärker als die einwertigen¹⁾. Stark dissoziierte Säuren flocken besser als ihre weniger dissoziierten Salze.

Beim Gefrieren werden die Salze in der Bodenlösung stärker konzentriert (vgl. S. 254) und dadurch eine stärkere Koagulationswirkung auf die Kolloide im Boden erreicht.

Nun füllen die Bodenlösungen ja die Hohlräume zwischen den kleinsten staubfreien Gesteinsbruchstücken des Bodens und die entstehenden Gelflocken des „Rohtones“ reißen bei ihrer Koagulation zahlreiche dieser kleinsten Einzelteilchen mit sich, vereinigen sie zu kleinen Komplexen, in denen sie das Bindemittel bilden. Beim Austrocknen des Bodens und durch Frostwirkung schrumpfen die Gele durch Wasserverlust ein (sie „altern“) und es bilden sich feine Krümel im Boden; dadurch entsteht allmählich die landwirtschaftlich so wichtige „Krümelstruktur“ des Bodens, durch die der Boden locker und für die Bearbeitung und Wasseraufnahme geeigneter wird.

Diese so gebildeten Bodenkrümel sind nun verhältnismäßig bestandfähig; sie zerfallen nicht so leicht wieder, weil sie von dem Bindemittel der gealterten, festgewordenen Gelflocken zusammengehalten werden, die nicht wieder ohne weiteres genügend Wasser in sich aufnehmen, um sich in den Solzustand überführen zu lassen; sie sind aber auch nicht völlig stabil, sondern die Natur hat mehrere Wege, um die Auflösung (Peptisation) des Gelbindemittels und damit den abermaligen Zerfall der Krümel in einzelne Körnchen wieder zu erreichen.

Das kann beispielsweise geschehen einerseits durch völliges Auswaschen der koagulierenden Elektrolyten (z. B. Alkalichlorid²⁾), z. B. bei sehr starken Regengüssen; durch Zufügen z. B. von Kalk kann man dann erneute Koagulation der Bodenteilchen erreichen. Andererseits durch Zuführung gewisser stark dissoziierter Salze, unter denen besonders das Natriumkarbonat obenan steht; dieses zeigt bekanntlich alkalische Reaktion und die bei seiner Lösung in Freiheit gesetzten OH' -Ionen bewirken eine Wiederaufladung der bei der Koagulation mehr oder weniger vollständig entladenen, elektrisch negativen Kolloidteilchen und führen sie so in den Solzustand zurück. Die freigewordenen Bodenpartikel lagern sich dicht zusammen und der Boden nimmt die dem Landwirt so unangenehme „Einkornstruktur“ an, er „schlämmt dicht“. Auf der Oberfläche solcher natriumkarbonathaltiger Böden („Sodaböden“) bilden sich dann nicht selten tonige dichte Lagen, die sich gelegentlich durch Eintrocknen zu festen Krusten verhärten können und die durch die geringe Größe der in ihnen vorhandenen Kapillaren den

¹⁾ vgl. die Zusammenstellung bei H. Freundlich, Kapillarchemie 1923, 3. Aufl., S. 572 ff.

²⁾ O. Nolte, Journal f. Landwirtsch. Bd. 66, S. 1; Landw. Versuchsstat. Bd. 98, 135.

Eintritt des Wassers in den Boden verhindern oder mindestens sehr erschweren können.

Man nimmt im allgemeinen an, daß solches Alkalikarbonat entsteht durch Wechselwirkung von reichlichem NaCl auf das im Boden vorhandene CaCO_3 ; dessen Löslichkeit wird bekanntlich nach der Theorie durch Anwesenheit von NaCl in der Lösung erhöht, weil ja beide kein gemeinsames Ion besitzen¹⁾. Solche Zufuhr von Natriumchlorid kann z. B. durch Einwirkung von Seewasser auf kalkhaltigen Verwitterungsboden im Gefolge von Sturmfluten entstehen, und tatsächlich beobachtete z. B. schon Reinders²⁾ unmittelbar am Strande die Bildung von Natriumkarbonat durch Einwirkung des Meerwassers auf kohlensauen Kalk. Die in ariden Gebieten nicht seltenen „Alkaliböden“ entstehen nach allgemeiner Auffassung durch die Wechselwirkung der im ungenügend befeuchteten Boden sich anreichernden Natriumverbindungen mit dem anwesenden Kalk. Bei dieser Reaktion nimmt nach Ehrenberg³⁾ die Kohlensäureentwicklung der sich zersetzenden Pflanzenreste wesentlichen Anteil.

Dieser Auffassung über die Bildung von Natriumkarbonat und seine Wirkung trat allerdings Hissink⁴⁾ entgegen, weil er bei Versuchen über die Durchlässigkeit des Bodens beobachtet hatte, daß sogar nach wochenlanger Einwirkung von NaCl- und KCl-Lösungen auf Kalk nur sehr geringe Mengen Ca in Lösung gingen; er fand ferner, daß sowohl bei kalkreichem (mit ca 10% CaCO_3) wie bei kalkarmem Boden (0,1% CaCO_3) stets nahezu gleiche Ca-Mengen gegen Na, K und NH_4 ausgetauscht wurden.

Zu den Beobachtungen über die direkte Bildung von Natriumkarbonat am Meeresstrande auf Kalk hat er allerdings nicht Stellung genommen.

Um den Zerfall der Bodenkrümel zu erklären, schließt er an die Beobachtung von Gans⁵⁾ an, daß die Aluminium-Kieselsäuregele im Boden („Bodenzeolithe“) bei reichlicher Zufuhr von Na- und K-Salzen zähe, schwer durchlässige Na- und K-Aluminiumsilikate bilden, die den Boden „verschmieren“ können. Das heißt also vom kolloidchemischen Standpunkt aus, daß die Natrium- und Kaliumsalze nicht im gleichen Maße koagulierend wirken, wie Calciumsalze. Neben den in äquivalenten Mengen ausgetauschten Kationen werden in geringer Menge aber auch zweifellos Anionen von den Bodenkolloiden bei der Adsorption aufgenommen, die die verloren gegangene Ladung derselben wenigstens teilweise ersetzen und deren Wirkung durch die weniger stark flockenden einwertigen Anionen nicht ausgeglichen werden kann.

¹⁾ W. A. Noyes, Zeitschr. phys. Chem. 1890, Bd. 6, S. 262. Vgl. S. 000.

²⁾ G. Reinders, Landw. Versuchsstat. 1876, Bd. 19, S. 197.

³⁾ P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, 2. Aufl. 1918, S. 353.

⁴⁾ D. J. Hissink, Internat. Mitt. Bodenk. 1916, Bd. 6, S. 142—151.

⁵⁾ R. Gans (Ganßen), Jahrb. Kgl. preuß. geol. Landesanst. 1905, S. 179—211.

Vermutlich kommen in der Natur beide Wege für die Peptisation der im Boden gebildeten Tongele in Frage, je nach den vorhandenen äußeren Bedingungen: einerseits erhöhte Zufuhr von OH' -Ionen durch gelegentliche Bildung von Alkalikarbonat, andererseits Austausch eines stärker koagulierenden Kations gegen ein schwächeres; das wesentliche in beiden Fällen bleibt die elektrische Aufladung der bei der Koagulation mehr oder weniger vollständig entladenen Mizellen durch OH -Anion. Durch erneuten Zusatz stark flockender Elektrolyte, z. B. Kalk, kann erneute Koagulation erreicht werden, nötigenfalls nach Auswaschung des peptisierenden Elektrolyten (z. B. Alkalikarbonat).

Analysen.

Im folgenden sind einige Analysen von tonigen Verwitterungsprodukten zusammengestellt, um das oben gesagte zu erläutern. Dabei ist besonders Rücksicht darauf genommen, auch aus tropischen und besonders aus Wüstengebieten solche Produkte toniger Verwitterung zu bringen, um zu zeigen, daß dieser Verwitterungsvorgang überall gleich verläuft. Weitere Analysen siehe z. B. bei R. Lang, Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 211—214.

Granitverwitterung.

Schellal bei Assuan, Ägypten.

E. Blanck und S. Passarge, Die chem. Verwitterung i. d. ägyptischen Wüste. Hamburg 1925, S. 75.

Gesamtanalyse.

	Frischer Granit	Ziemlich frisch	Grus über 2 mm	Grus unter 2 mm	Schatten- Verwitterung
SiO_2	67,05	67,39	69,31	65,94	68,42
TiO_2	0,60	0,60	0,25	0,45	0,45
Al_2O_3	13,97	13,45	16,84	14,94	16,25
Fe_2O_3	2,07	2,20	0,75	6,21	0,03
FeO	2,83	3,17	0,50	0,50	2,08
CaO	2,81	2,35	3,55	2,85	2,90
MgO	1,04	1,29	1,18	1,03	1,40
K_2O	5,60	4,35	5,44	2,12	4,04
Na_2O	2,48	3,60	1,05	4,50	3,21
SO_3	1,49	1,58	0,89	0,61	0,34
P_2O_5	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
CO_2	0,095	0,160	0,043	0,330	0,180
CO_2 aus org. Subst.	0,048	0,061	0,057	0,280	0,040
Glühverlust . . .	0,55	0,44	0,92	1,15	0,73

Salzsäureauszug des vorigen.

	Frischer Granit	Ziemlich frisch	Grus über 2 mm	Grus unter 2 mm	Schatten- Verwitterung
SiO ₂ laugelöslich	2,38	2,78	1,55	2,66	2,70
SiO ₂ HCl-löslich	0,71	0,54	0,39	0,63	0,31
SiO ₂ gesamtlöslich	3,09	3,32	1,94	3,29	3,01
Al ₂ O ₃	1,91	2,06	1,14	3,48	2,34
Fe ₂ O ₃	2,05	3,68	1,02	5,26	2,38
CaO	0,64	0,67	0,20	0,40	0,56
MgO	0,32	0,26	0,23	0,52	0,23
K ₂ O	0,67	0,85	0,39	0,79	0,66
Na ₂ O	0,28	0,005	0,13	0,36	0,11
SO ₃	1,49	1,58	0,89	0,61	0,34
CO ₂	0,10	0,16	0,04	0,33	0,18
Mol.-Verhältnis					
Al ₂ O ₃ :SiO ₂ = 1:	2,75	2,73	2,88	1,61	2,19

Granit.

Mazarunifluß in Britisch Guyana.

J. B. Harrison, Geol. Magaz. 1910, Bd. 7, S. 490.

	frisch	„Pipe-clay“
Quarz	36,60	38,70
Kolloide SiO ₂	—	1,60
Gebundenen SiO ₂	37,21	27,68
TiO ₂	0,62	0,85
Al ₂ O ₃	13,93	19,82
Fe ₂ O ₃	0,93	2,05
FeO	0,46	—
MnO	0,24	Spur
MgO	0,72	0,11
CaO	0,88	—
Na ₂ O	2,80	0,39
K ₂ O	4,81	0,50
P ₂ O ₅	0,06	0,01
H ₂ O	0,74	8,52
	100,00	100,23
Kaolin		50,2

Hornblende-Granitit.

Potarofluß in Britisch Guyana.

J. B. Harrison, Geol. Magaz. 1910, Bd. 7, S. 490.

	frisch	„Pipe-clay“
Quarz	29,50	38,15
Kolloide SiO ₂	—	0,43
Gebundene SiO ₂	38,70	25,25
TiO ₂	0,46	1,01
Al ₂ O ₃	15,83	24,60
Fe ₂ O ₃	2,86	2,67
FeO	0,51	—
MnO	0,08	—
MgO	2,14	0,39
CaO	3,49	0,10
Na ₂ O	3,07	—
K ₂ O	2,88	0,41
P ₂ O ₅	0,01	—
H ₂ O	0,50	6,92
	100,03	99,33
Kaolin		48,6
Aluminium in Form von Bauxit		4,9

Melaphyr.

Schlesien, Oberwüstegiersdorf bei Waldenburg.

L. Milch und G. Alaschewski, Tscherm. Mitt 1925, Bd. 38, S. 309—352.

1. Frisch, 2. Beginn der Zersetzung, 3. Bröckchen aus verwittertem Boden,
4. Feinerde unter 1 mm aus Ackerboden, 5. wie 4. aus Waldboden.

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO ₂	57,35	54,68	59,51	62,90	66,13
TiO ₂	1,64	1,62	1,52	0,98	0,88
Al ₂ O ₃	15,67	16,07	15,08	13,75	9,80
Fe ₂ O ₃	3,31	4,55	6,86	3,98	3,86
FeO	4,76	5,32	0,94	—	—
MnO	0,18	—	0,10	—	—
MgO	2,88	3,98	3,51	1,82	0,91
CaO	5,77	2,96	0,90	0,77	0,53
Na ₂ O	3,17	5,13	2,83	1,84	0,86
K ₂ O	2,64	2,85	3,14	2,72	1,92
P ₂ O ₅	0,31	0,35	0,32	0,07	0,13
H ₂ O +	0,66	2,16	3,08	} 11,17	} 14,98
H ₂ O —	1,58	0,33	2,62		
CO ₂	0,47	0,82	Sp.		
	100,39	100,82	100,41	100,00	

Camptonit-Monchiquit.

Hexenkessel .Pomonagebiet SW. Afrika.

E, Kaiser, Zeitschr. Krist. 1923, Bd. 58, S. 130.

	frisches Gestein	verwitterte Grundmasse	Amphibol frisch	daraus verwittert
SiO ₂	41,65	43,00	40,60	40,96
TiO ₂	2,75	5,04	6,72	8,46
Al ₂ O ₃	16,80	21,84	14,09	34,02
F ₂ O ₃	3,95	3,25	8,44	0,94
FeO	7,70	—	1,18	0,00
Mn O	—	—	0,24	0,00
MgO	8,70	2,68	13,37	0,32
CaO	5,40	3,29	12,36	0,38
Na ₂ O	3,65	1,75	2,35	0,75
K ₂ O	3,00	2,68	1,52	0,39
P ₂ O ₅	0,51	0,15	—	0,38
H ₂ O unter { 105°	5,20	1,79	—	
H ₂ O über {		14,40	0,96	1,76
Cl in H ₂ O löslich .	—	0,66	—	11,60
Cl in HNO ₃ löslich .	—	0,06	—	—
	<u>99,31</u>	<u>100,33</u>	<u>101,23</u>	<u>99,96</u>
Spez. Gewicht . . .	3,028	2,54—2,58	3,242	

Analysen von Kalksteinen und Rückstandstonen aus diesen.

Trenton Kalk Lexington Va.		Knox Dolomit Morrisville	
F. W. Clarke, U. S. G. S.		Ala.; U. S. Geol. S. Bull 52	
Bull. 591. 1915		1889	
Kalk	Verwitterungston	Dolomit	Verwitterungston
Unlöslich	—	—	—
SiO ₂	0,44	43,07	3,24
Al ₂ O ₃	—	25,07	0,17
Fe ₂ O ₃	0,42	15,16	0,17
FeO	—	—	0,06
CaO	54,77	0,63	29,58
MgO	—	0,03	20,84
K ₂ O	—	2,50	—
Na ₂ O	—	1,20	—
H ₂ O — {	1,08	12,98	0,30
H ₂ O + {			
CO ₂	42,77	—	45,54
	<u>99,43</u>	<u>100,64</u>	<u>99,90</u>
			<u>99,84</u>

Anhang.

Kaolin.

Bei der gewöhnlichen tonigen Verwitterung entsteht auf den sich zersetzenden Gesteinen ein Rückstand, der neben mehr oder weniger zersetzten Gesteinsresten einerseits chemische Reaktionsprodukte zwischen SiO_2 und Al_2O_3 , anderseits Gelgemenge von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd enthält, die meist keine molekularen Verhältnisse erkennen lassen und deren Wassergehalt erheblich schwanken kann. Eisen kann diesen Rückständen in Form des Oxyds oder Oxyduls in sehr wechselnden Mengen beigemischt sein; sie enthalten ferner einen mehr oder weniger erheblichen Teil der im Ursprungsgestein vorhandenen Erdalkali- und Alkalimetalle adsorptiv gebunden, während der übrige Teil zusammen mit der überschüssigen Kieselsäure in Lösung fortgeführt ist.

Bezeichnend für diese Rückstandstone ist es, daß sie einen in Salzsäure auflösbaren Anteil („Komplex A“) enthalten, dessen Zusammensetzung starken Schwankungen unterworfen ist, und einen weiteren Teil („Komplex B“), der nur durch Schwefelsäure löslich ist und dessen ziemlich konstante Zusammensetzung annähernd der Kaolinformel entspricht (vgl. S. 307).

Verläuft also die Zersetzung (die Bezeichnung „Verwitterung“ wird hier ausdrücklich vermieden) eines Gesteins derartig, daß möglichst viel von dem kaolinartigen Komplex B gebildet wird und möglichst wenig von salzsäurelöslichen Produkten, so muß sich allmählich ein Rückstand von der Zusammensetzung des Kaolins bilden und zwar je nach den äußeren Bedingungen in amorpher Form mit den Eigenschaften kolloider Niederschläge, oder in Form feinsten kristalliner Blättchen (Kaolinit).

Die physikalisch-chemischen Bedingungen für die Bildung sind durch die Untersuchungen von R. Schwarz¹⁾ z. T. aufgeklärt worden und sind oben (S. 312) bereits kurz erwähnt. Schwarz fand, daß bei Einwirkung von AlCl_3 auf Natriumsilikat sich ein Niederschlag von der angenäherten Zusammensetzung des Kaolins bildete, wenn die H^+ -Ionenkonzentration der Lösung etwa 4,8—5,0 betrug, also schwach sauer war. Die überschüssige SiO_2 blieb in Lösung und kann fortgeführt werden. Da aber bei den Versuchen ein molekularlösliches Aluminiumsalz und eine, wenigstens teilweise molekulargelöste Kieselsäureverbindung verwendet wurden, so bleibt bei den Versuchen die Frage offen, wie weit vielleicht der geringe Säuregrad auf den physikalischen Zustand des Natriumsilikats, etwa auf seine molekulare Löslichkeit von Einfluß ist, ferner ist es offenbar, daß in dem schwach-sauren Medium Ionenreaktionen zwischen Natriumsilikat und Aluminiumchlorid stattgefunden haben; es ist also nicht klar, welcher Teil des Nieder-

¹⁾ R. Schwarz und Walcker, Zeitschr. anorg. Chemie. 1925, Bd. 145, S. 304.

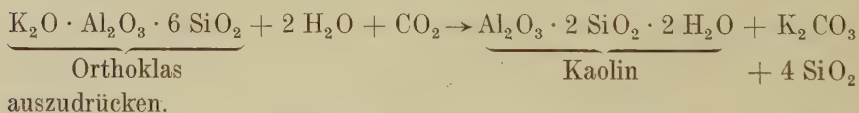
schlages ein chemisches Reaktionsprodukt in Gelform ist und wie weit physikalische Gelgemenge von annähernd konstanter Zusammensetzung vorliegen.

Es ist anzunehmen, daß für die Bildung von Kaolin rein chemische Reaktionen in erster Linie nötig sind, kolloidchemische nur untergeordnet, ganz gleich, ob es sich um kristalline oder gelförmige Reaktionsprodukte handelt, die ihrerseits durch „altern“, d. h. durch chemische Reaktionen mit Hilfe des Gelwassers in den kristallinen Zustand übergehen können.

Für die Kaolinbildung kommen offenbar nicht bloß die relativ leicht-zersetzlichen Feldspäte, sondern auch ein Teil der übrigen Tonerdesilikate in Frage (vgl. die von E. Kaiser beobachtete Umwandlung von Amphibol in Kaolin S. 306, die dieser Forscher auf das in Hornblende enthaltene Granatmolekül zurückführt).

Nach Roth¹⁾ ist beim Anorthit ($\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$) Kaolinbildung nicht beobachtet, und diese Ansicht ist bisher unwiderlegt. Stremme²⁾ führt dieses Verhalten darauf zurück, daß Anorthit in Salzsäure löslich ist, „also keinen Teil enthält, der dem in Salzsäure fast unlöslichen Kaolin entspricht.“ Ob diese Anschauung richtig ist, steht noch zur Diskussion.

Die theoretischen Vorgänge bei der Kaolinbildung seien kurz an dem häufigsten Feldspat, dem Orthoklas, besprochen. Der Orthoklas ($\text{K AlSi}_3 \text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$) enthält 64,63% SiO_2 , 18,49% Al_2O_3 und 16,88% K_2O . Daraus können theoretisch entstehen 46,49% Kaolin ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), der aus 46,50% SiO_2 , 39,56% Al_2O_3 und 13,94% H_2O besteht. Bei dieser Umbildung geht also alles K und etwa $\frac{2}{3}$ (48,05%) der gesamten Kieselsäure in Lösung und wird also fortgeführt; H_2O dagegen wird aufgenommen. Durch die Einwirkung der in den Sickerwässern vorhandenen Kohlensäure wird der Vorgang kompliziert, weil sich z. T. Bikarbonate bilden und die gelösten Alkalisilikate z. T. wieder zerlegt werden. Es hat daher lediglich theoretischen Wert, den Vorgang durch die Formel



auszudrücken.

Diese Umwandlung von Orthoklas in Kaolin ist mit einer Volumenabnahme von 54,44% verbunden; wird der Quarz sofort wieder abgeschieden, so beträgt die Volumenabnahme noch 12,57%³⁾.

Bei ungenügender Zufuhr von Sickerwasser können sich so gebildete Karbonate auf Klüften und Haarspalten der Eruptivgesteine usw. absetzen und daher findet man dann, daß solche in Zersetzung begriffenen Gesteine mit

¹⁾ J. Roth, Allgem. und chem. Geologie, Bd. 1, 1879, S. 145.

²⁾ H. Stremme, Fortschritte d. Min. 1912, Bd. 2, S. 111.

³⁾ C. R. van Hise, Treatise on Metamorphism. U. S. G. S. Mon. 47, 1904, S. 389.

Säuren befeuchtet brausen. Wenn der durch CO_2 zersetzliche Teil der Silikate vollständig fortgelaugt ist, so braust das Gestein nicht mehr. Ganz ähnliche Vorgänge, wie bei der Kaolinbildung, sind natürlich auch bei der tonigen Verwitterung vorhanden, sie sind aber nicht quantitativ zu erfassen und der Anteil des in Lösung fortgeführten und des Rückstandes wechseln von Fall zu Fall (vgl. Analyse S. 322).

Die äußeren Zersetzungsbedingungen

unter denen die Kaolinbildung erfolgen kann, müssen solche sein, unter denen in den angreifenden Lösungen reichlich ein Agens immer neu zugeführt wird, das Eisen und die ein- und zweiwertigen Elemente in Lösung bringt, das aber die Kieselsäure und Tonerde nicht merklich angreift; nur dann kann bei genügender Durchfeuchtung ein wesentlich aus Kieselsäure, Aluminium und Wasser zusammengesetzter Rückstand bleiben, dem bei vollständiger Ausbildung alle anderen Bestandteile einschließlich des größten Teiles der Kieselsäure fehlen.

Dieses Agens ist wohl zunächst die in der Natur überall vorhandene Kohlensäure; sie geht mit dem Al keine Verbindungen ein, macht dagegen Eisen, Erdalkalien und Alkalien löslich in Form von transportfähigen Karbonaten und Bikarbonaten.

Die von van der Leeden¹⁾ beobachtete scheinbare geringe Löslichkeit des Kaolins in Wasser und schwachen Säuren kommt für seine Umlagerung und etwaigen Absatz an anderer Stelle durch Entziehung des Lösungsmittels wohl kaum mehr in Frage. Lang²⁾ z. B. beobachtete in den Stubensandsteinen des schwäbischen Keupers, die stellenweise viel Kaolin enthalten, daß die Feldspäte stets in ein serizitartiges Material umgewandelt sind und daß unabhängig davon der Kaolin sich in den Gesteinshohlräumen des Sandsteins angesiedelt hat; daraus schließt er, daß die Bestandteile des Kaolins sich aus wandernden kaolinhaltigen Sickerwässern abgesetzt haben. Vermutlich handelt es sich hier aber um völlige Zerstörung eines Teiles der Feldspäte und geringe Wanderung der Kieselsäure und Tonerde unter dem Schutz von Humussolen; nach deren Zerstörung durch Oxydation schied sich Kaolin durch Reaktionen entsprechend den Versuchsergebnissen von Schwarz wieder aus.

Dieser Vorgang wirkt sich am weitesten aus unmittelbar bei der Lösung der Stoffe aus dem verwitternden Ursprungsgestein, während durch Verwitterung bereits gebildeter Ton dieser Einwirkung sehr viel stärkeren Widerstand entgegensetzt.

Die reichliche Zufuhr von Kohlensäure zu den das Gestein zerstörenden Lösungen kann in der Natur auf verschiedene Weise erfolgen.

¹⁾ R. van der Leeden, Zentralbl. Min. 1911, S. 139.

²⁾ R. Lang, Zeitschr. prakt. Geol. 1910, H. 10.

Die Wanderung von Kohlensäure durch pneumatolytische Prozesse aus dem Erdinnern an die Erdoberfläche, meist unter Beihilfe von warmen oder kalten Quellwässern, muß in diesem Abschnitt außer Betracht bleiben; wir beschäftigen uns hier lediglich mit den chemischen Vorgängen in und auf der äußersten Erdrinde. Auch hier kann es im Verlauf gewisser Verwitterungsprozesse zur Bildung von Kohlensäure kommen in Mengen, die das übliche Maß überschreiten.

Eine vielleicht wichtige Quelle der Kohlensäurebildung liegt hier wahrscheinlich in den ausgedehnten Moorbildungen, in denen die Humusstoffe durch Adsorption von Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser weiter zersetzt werden (vgl. S. 287); und zwar ist zweifellos in warmem Klima diese Umsetzung und damit die Kohlensäurebildung wesentlich stärker als im gemäßigten bis gemäßigt-kalten Klima. Die u. a. besonders von Stremme¹⁾ und von Stahl²⁾ vertretene Ansicht, daß ein wesentlicher Teil der tertiären Kaolinlagerstätten Deutschlands in Verbindung mit den tertiären Braunkohlenmooren entstanden ist, ist durchaus begründet. Dabei ist von Wichtigkeit der Umstand, daß die Kaolinisierung der Gesteine häufig auf die Randpartien der Kohlenlager beschränkt ist. Stahl (a. a. O. S. 120 121) hat besonders darauf hingewiesen. Das deutet also darauf hin, daß nur dort eine wirkliche Umwandlung der Gesteine in Kaolin eingetreten ist, wo die Mächtigkeit des Moors nicht zu groß war, so daß noch genügende Sauerstoffzufuhr mit dem Regen und Sickerwasser erfolgte, um das durch das Moor in den Untergrund einsinkende Wasser mit Kohlensäure zu sättigen. Kaolinisierung tritt im allgemeinen nur dort ein, wo das Moor unmittelbar oder nur durch sehr geringe durchlässige Zwischenmittel getrennt, auf dem kaolinisierungsfähigen Gestein aufliegt.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß Blanck und Rieser³⁾ bei ihrer Untersuchung über die Zersetzung des Granites unter den Hochmoorbildungen am Brocken zu der Überzeugung kamen, daß durch die Moorbefdeckung eine Kaolinisierung des Granites nicht hervorgerufen wird, sondern Blanck nimmt an, daß die Bleichung und Umwandlung der Gesteine vielleicht eine Folge der sich bildenden Schwefelsäure ist; diese entsteht durch Umsetzung aus der Eiweißsubstanz der sich zersetzenden Pflanzenmassen. Die in Moorbildungen bei der Zersetzung sich abscheidenden Schwefelmengen können einerseits mit vorhandenem oder zugeführtem Fe entweder Sulfat bilden oder bei Luftabschluß FeS_2 , meist in Form von Markasit, abscheiden. Ob die bei der Oxydation und

¹⁾ H. Stremme, bes. Fortschr. d. Min. 1912, Bd. 2, S. 87—128. Doelters Handbuch d. Mineralchemie 1917, II, 2, S. 77—89; 130—134, dort weitere Literatur.

²⁾ A. Stahl, Preuß. Geol. Landesanst. Archiv f. Lagerstättenforschung 1912, H. 12, mit ausführl. Literaturverzeichnis.

³⁾ E. Blanck und A. Rieser, Chemie der Erde, Bd. 2, H. 1, 1925, S. 15—48.

Hydrolyse der Sulfide und Sulfate freiwerdende Schwefelsäure, oder unter oxydierenden Bedingungen primär sich bildende Schwefelsäure die Zersetzung bedingt, ist für den Zersetzungsprozeß selbst von untergeordneter Bedeutung. Wahrscheinlich kommen beide Bildungsweisen für die Schwefelsäure nebeneinander in Betracht. Wie die (a. a. O. S. 41 ff) von Blanck mitgeteilten Analysen zeigen, ist das untersuchte Gestein in der Tat nicht kaolinig verwittert, läßt vielmehr eher auf eine Abnahme der Tonerde gegenüber der Kieselsäure schließen, was in der Tat durch Schwefelsäure veranlaßt sein kann. Die Auslaugung der lösungsfähigen Bestandteile ist aber nur gering.

Auch die Untersuchungen von K. Endell¹⁾ weisen darauf hin, daß in unserem Klima durch Einwirkung von Moorwasser Ton, kein Kaolin, entsteht.

Wenn man aber von diesem Ergebnis aus das Problem der Möglichkeit der Kaolinbildung unter Moorbedeckung erörtern will, so ist einerseits zu berücksichtigen, daß die Brockenmoore Hochmoore sind, die Braunkohlenmoore dagegen sind Niederungsmoore gewesen, und das Klima, in dem sie wuchsen, war durchaus tropisch, die Zersetzungs Vorgänge im Humus demnach ganz wesentlich energischer als in dem kalten Gebirgsklima des Brockenmassivs, so daß auf eine sehr viel stärkere Kohlensäurebildung geschlossen werden muß, die neben dem stärker hydrolytisch gespaltenen Wasser auf die Gesteine einwirkt.

Stahl (a. a. O. S. 124) wies ferner darauf hin, daß häufig in der Hutzone von Graphitlagerstätten eine Kaolinisierung des Nebengesteins zu beobachten ist, die er auf die Oxydation des Graphits und Bildung von Kohlensäure zurückführt.

Einen Beweis dafür, daß Kohlensäure bei der Zersetzung geeigneter Gesteine zu Kaolin wesentlich mitgewirkt hat, bieten die nicht allzu selten beobachteten Neubildungen von Spateisen in Kaolin und gewisse Brauneisenkonkretionen, die als Umwandlungen von Spateisen angesehen werden müssen. Durch Einwirkung von H_2S , das sich in Moorwässern häufig entwickelt, sind unter den in Humusablagerungen vorhandenen reduzierenden Bedingungen häufig knollenförmige Gebilde von Markasit entstanden, die ebenfalls dem primären Eisengehalt der Gesteine entstammen.

Die Einwirkung starker Mineralsäuren, wie besonders Schwefelsäure, kommen wahrscheinlich für die Kaolinbildung nur in großer Verdünnung in Betracht, dann nämlich, wenn sie die von Schwarz geforderte geringe H^+ -Ionenkonzentration, also ein schwach saures Medium bedingen, in dem die Reaktionen vor sich gehen können. Bei erheblicher Säurekonzentration ist die Möglichkeit der Bildung von Aluminiumsulfat und damit eine Verminderung des Tonerdegehaltes gegeben.

¹⁾ K. Endell, N. Jahrb. f. Min. 1911, B. Bd. 31, S. 18—28.

Eine Reihe von deutschen Kaolinvorkommen lassen sich aber nach unserer heutigen Kenntnis weder mit alten Moorbildungen noch mit der Wirkung kohlensäurehaltiger Quellen oder anderen Agenzien in Verbindung bringen; es entsteht daher für diese die Frage, ob wir rein atmosphärische Verwitterungsbedingungen kennen, die zur Bildung von Kaolin führen; solche sind bisher aber nicht nachgewiesen. E. Kaiser¹⁾ hat allerdings in der Namibwüste in Südwestafrika Zersetzungsprodukte von Eruptivgesteinen gefunden, die in ihrem Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde eine gewisse Ähnlichkeit mit Kaolin haben (Analyse S. 322), die von ihm gefundenen Hornblendepseudomorphosen sind tatsächlich Kaolin; ein von ihm untersuchter Tinguait ist fast ganz in Kaolin übergegangen; daneben ist interessanterweise eine geringe Menge freier Tonerde vorhanden, wie folgende Analyse zeigt.

Kaolinisierung von Tinguait, Namibwüste, Südwestafrika.

E. Kaiser, Diamantenwüste 1926, I, S. 304.

a) Tinguait, Nordabhang der Auasberge (zum Vergleich);

b) Daheimtal, Namib; 2 Stunden mit HCl gekocht;

c) Daheimtal, Namib; mit H₂SO₄ aufgeschlossen.

	a	b	c
SiO ₂	50,03	0,44	44,62
TiO ₂	—	—	0,21
P ₂ O ₅	—	—	—
Al ₂ O ₃	22,1	5,5	35,20
Fe ₂ O ₃	3,1	—	Spur
FeO	0,7	—	Spur
MnO	0,15	—	—
MgO	0,2	—	Spur
CaO	1,4	0,31	1,05
Na ₂ O	11,9	—	3,65
K ₂ O	5,3	—	
H ₂ O + 110	2,1	—	14,17
H ₂ O — 110	—	—	0,9
CO ₂	0,9	—	—
	97,9		99,79

Kaiser hebt besonders hervor (a. a. O. 1923, S. 137), daß es keinem Zweifel unterliegen kann, daß es sich bei den von ihm untersuchten Gesteinen um die Produkte der normalen heutigen chemischen Verwitterung in der Namibwüste handelt.

Es entsteht danach also die Frage, ob unter bestimmten klimatischen Bedingungen eine reine Oberflächenverwitterung möglich ist, die zur Bildung

¹⁾ E. Kaiser, Zeitschr. Krist. 1923, S. 127—137.

von Kaolin führt, ohne daß CO_2 oder andere Säuren auf die eine oder andere Weise zugeführt werden.

Diese Frage ist bisher nicht zu beantworten. Es wäre aber an sich denkbar, daß der Tinguaitgang von einer, durch Verwitterungsvorgänge verdeckten Störung durchsetzt ist, auf der in früherer Zeit CO_2 haltige Wässer aufgestiegen sind.

Von der Kaolinisierung werden vorwiegend saure Gesteine betroffen, wie Granite, Porphyre, Gneise, Glimmerschiefer usw.; aber auch basische, z. B. Basalte¹⁾, können durch CO_2 -Einwirkung gelegentlich kaolinähnliche Produkte liefern. Auch das Verwitterungsprodukt eines Phonoliths von Pethau in Sachsen²⁾ ist hierher zu rechnen.

Im ganzen scheint die Kaolinbildung durch Verwitterungseinflüsse auf ein tropisches bis subtropisches Klima beschränkt zu sein.

Lang³⁾ bringt die Kaolinbildung durch Moorwässer in Zusammenhang mit der Ortsteinbildung. Wie weit aber etwa Humussole als Schutzkolloide das Eisen aus dem Verwitterungsrückstand entfernt, und so zur Bildung des Kaolins beigetragen haben, darüber liegen keine Anhaltspunkte vor.

Ortstein.

Überall da, wo im humiden Klima für Humusanhäufungen Gelegenheit gegeben ist, in den kolloiden Zustand überzugehen, führen die Sickerwässer Humussole (vgl. S. 291). Besteht der verwitternde Untergrund aus Gesteinen, die genügende Mengen von Elektrolyten (z. B. Kalk) in Lösung geben können, so werden diese Sole meist schnell ausgeflockt, überziehen die einzelnen Mineralkörner oder setzen sich zwischen ihnen ab, und es entsteht eine dunkle „humose“ Oberkrume auf dem sonst normal verwitternden Boden.

Besteht der Untergrund aber aus lockerem, wenig zersetzlichem Gestein, das also nur wenig lösliche Salze in die Bodenlösungen geben kann, also z. B. Quarzsand oder Sandstein, der nur wenig Feldspäte usw. enthält, so wandern die Humussole in ihm in die Tiefe; das gleiche kann auch in anderen, leicht verwitternden Gesteinen, z. B. Granit, eintreten, wenn die Niederschläge im Verhältnis zur Verdunstung erheblich sind; dann sind die Sickerwässer ebenfalls ständig arm an flockenden Elektrolyten und können in dem mit größerem Porenvolumen ausgestatteten Boden leicht wandern.

In einem solchen, der Einwirkung der Humussole ausgesetzten Boden geht die Verwitterung unter eigenartigen Bedingungen vor sich, die durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften eben dieser Sole bedingt werden.

¹⁾ O. Grupe und H. Stremme, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanstalt 1901. Teil 1, H. 2.

²⁾ Erläut. z. geol. Spezialkarte von Sachsen, Sektion Zittau.

³⁾ R. Lang, Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 222.

Zunächst wirken die Humussole als Schutzkolloide für alle die Stoffe, die bei der Hydrolyse der Silikate die Neigung zum Übergang in den kolloiden Zustand haben, also für SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ¹⁾; d. h. der Anteil dieser Substanzen, der nach der Hydrolyse in Solform übergegangen ist, kommt nicht zur physikalischen Reaktion mit anderen Solen und ist auch vor Ausflockung durch die geringen vorhandenen Elektrolytmengen geschützt. Es bilden sich also wenig oder keine Kieselsäure-Tonerdegele. Ein Teil der sonst so schwer beweglichen Tonerde beginnt unter Schutz des Humussols zu wandern; ähnlich verhält sich auch die Kieselsäure; diese löst sich aber dadurch, daß die Sickerwässer von Anfang an schwach sauer (Kohlensäure, Humussäuren) sind, nur in äußerst geringen Mengen. Die Humussubstanzen ziehen daneben den im Boden vorhandenen Sauerstoff an sich und sättigen dafür das Sickerwasser bei ihrer Selbstzersetzung mit Kohlensäure.. Infolgedessen gehen die ein- und zweiwertigen Metalle (Ca, Mg, K, Na) vorwiegend als Karbonate bzw. Bikarbonate in echte Lösung, ebenso wie wahrscheinlich der größte Teil des Eisens; auch Bildung von Humaten, z. B. Eisenhumaten, werden von vielen Forschern angenommen.

Treffen diese Bodenlösungen auf lebhaft und gleichmäßig bewegtes Grundwasser, so können alle in Lösung befindlichen Stoffe fortwandern und ausgewaschen werden.

Findet dagegen zeitweilig eine teilweise Wasserentziehung aus den Lösungen durch Austrocknen im Sommer, oder Ausfrieren im Winter statt, oder sind in dem wenig bewegten Grundwasser relativ reichliche Elektrolytmengen vorhanden, so kommt es zu einer Ausflockung des Humus mitsamt den in ihm enthaltenen Kolloiden und den adsorbierten Elektrolyten, und zum Absatz und Anreicherung in einem Horizont, der häufig mit der Lage des Grundwasserspiegels zusammenfallen, aber auch über ihm liegen kann. Die so ausgefällten Stoffe verkitten die zwischen ihnen liegenden Gesteinsteilchen zu einer oft außerordentlich festen, aber meist nicht sehr mächtigen Schicht und das so entstehende Gebilde wird als Ortstein bezeichnet.²⁾

Der Ortstein ist also der mehr oder weniger zersetzte normale Untergrund, in dem aus dem überliegenden Boden zugeführte organische und mineralische Stoffe ausgefällt sind; Humusstoffe, Tonerde und wechselnde Mengen von Eisen sind in ihm angereichert, während der darüberliegende Boden an diesen Bestandteilen verarmt ist; durch Entziehung des färbenden Eisens erhält dieser eine bleiche weißliche Farbe. („Bleichsand“).

Das Ausgehende ist von einer Rohhumusschicht bedeckt.

¹⁾ Über die Schutzfähigkeit des Humussols gegen Ferrihydroxydsol siehe B. Aarnio, Internat. Mitt. Bodenk. 1913, Bd. 3, S. 134.

²⁾ W. Graf Leiningen, Bleichsand und Ortstein, Abh. Naturw. Ges. Nürnberg 1911, Bd. 19, S. 1—45 (ausführl. Literaturverzeichnis!).

K. Glinka, Typen der Bodenbildung, Berlin 1914.

Sehr gut gekennzeichnet werden diese Vorgänge durch die Analyse eines Ortsteinprofils, das Münst¹⁾ unter Benutzung eigener Untersuchungen und solcher von Helbig²⁾ aus der Gegend von Moolbronn im Schwarzwald veröffentlicht hat. Die Humussubstanz wurde vorher durch Abrauchen des Bodens mit Ammoniumnitrat zerstört.

	Gesamtanalyse (Helbig)			Salzsäureauszug (Münst) auf 100 Teile Boden		
	Bleichsand	Ortstein	Untergrund (Granitgrus)	Bleich- sand	Ort- stein	Untergrund (Granitgrus)
SiO ₂ . . .	81,4562	62,8255	69,6140	1,012	5,820	5,170
Fe ₂ O ₃ . . .	1,3781	4,7998	2,3316	0,542	1,761	2,164
Al ₂ O ₃ . . .	10,2232	18,5572	15,2354	0,682	9,883	5,552
P ₂ O ₅ . . .	0,2856	0,8903	0,5809	0,163	0,744	0,467
MnO . . .	0,1065	4,1361	1,1242	Nicht bestimmt		
CaO . . .	0,1742	0,7796	0,9700	0,034	0,090	0,064
MgO . . .	0,5682	0,6273	0,6888	0,033	0,293	0,368
K ₂ O . . .	3,9016	4,4778	5,1967	0,074	0,298	0,274
Na ₂ O . . .	3,6354	4,6283	5,4671	0,024	0,108	0,088
SO ₃ . . .	—	—	—	0,012	0,066	0,026
				2,576	19,054	14,173
Unlöslich				97,424	80,496	85,827
Humus nach Müst				4,971%	21,400%	6,154%

In der Gesamtanalyse am auffälligsten ist die außerordentliche Anreicherung von freier Tonerde im Ortstein, die in der Zusammensetzung des salzsäuren Auszuges noch viel stärker hervortritt; die Tonerde ist in verhältnismäßig hohem Ausmaße gewandert und das kann als ein Beweis dafür gelten, daß die Tonerde bei der Hydrolyse zunächst mit in Lösung geht. Umgekehrt die Kieselsäure: ihre Anhäufung im sonst stark ausgelaugten Bleichsand ist dadurch bedingt, daß die Humuslösungen sauer sind und daß sie unter den bei der Ortsteinbildung herrschenden Bedingungen in geringerem Maße in Lösung geht, als andere Bestandteile; daß aber auch sie in Lösung gegangen ist, zeigt der Salzsäureauszug. Weiterhin ist im Ortstein konzentriert namentlich das Eisen, dessen Anteil aber in den einzelnen Ortsteinvorkommen außerordentlich stark wechselt, je nach dem Gehalt im Ursprungsgestein und je nachdem bei der Ausfällung reichlich Brauneisen abscheidende Oxydationsbedingungen vorhanden waren oder nicht. Es wird in stärkerem Maße aus der Bleicherde ausgelaugt als die meisten anderen Bestandteile. Die aus der Bleicherde gelösten Alkalien finden sich im Ortstein stets reichlich wieder, während Ca und Mg sich sehr ungleich verhalten;

¹⁾ M. Münst, Mitt. Geol. Abt. Württemb. Stat. Landesamt 1910, Nr. 8, S. 21—30; dort S. 19 auch mehrere Analysen von Ortstein auf Buntsandsteinboden.

²⁾ M. Helbig, Naturw. Zeitschr. Forst- u. Landw. 1909, H. 1 und 2.

in manchen Ortsteinen sind sie reichlich vorhanden, in andern fehlen sie fast ganz; vielleicht durch sekundäre Auslaugung.

Nicht selten wiegt in den Ortsteinbildungen nicht die Humussäure vor, sondern das Brauneisen, das dann die Färbung des Horizontes bedingt; derart eisenreiche Gesteine werden als „Eisenortstein“ bezeichnet.

Interessant ist das Verhalten der Phosphate, viele werden durch Einwirkung der Humussäure gelöst und im Ortstein wieder ausgefällt. Apatitkriställchen in granitischen Gesteinen aber sind sehr widerstandsfähig, sie verwittern viel schwerer als z. B. Feldspäte und können so im sonst ausgelaugten Oberboden eine Anreicherung des Phosphorgehalts im Verwitterungsrückstand bedingen.

Neben den chemisch gelösten und transportierten Bestandteilen enthält der Ortstein auch mechanische, aus der oberen Krume in die Tiefe gespülte feine Bodenteilchen, die z. T. durch physikalische Zerkleinerung größerer Partikel gebildet sind.

Mit der Ortsteinbildung wird zuweilen ein Vorgang verglichen, der lediglich in einer mechanischen Hinabspülung feinsten Tonteilchen aus lockerem Oberboden durch den Regen besteht; die Teilchen werden dann in einiger Tiefe angereichert und können gelegentlich einen ziemlich aushaltenden Horizont bilden, der aus durch Ton verhärtetem Material besteht.

P. E. Müller¹⁾ hat solche Bildungen zuerst als „Tonortstein“ bezeichnet; eine ähnliche Bildung ist die Pflugsole, die etwas verhärtete Schicht, die sich in gewissen Böden dicht unter der durch den Pflug gewöhnlich erreichten Tiefe des Kulturbodens bilden kann. Auch hier haben wir eine Anreicherung und Verfestigung der feinsten tonigen Teilchen in einem Horizont, der wie der Ortstein das Eindringen der Pflanzenwurzeln und die Wasserbewegung im Boden hindern kann.

Für die Ortsteinbildung in dem dafür geeigneten Boden sind in unseren Breiten die dort wachsenden Pflanzengemeinschaften verantwortlich. Pflanzen, die relativ geringe Mengen von leichtzersetzlichem und leicht zu durchlüftendem Humus bilden, der keine wesentlichen Wassermengen in sich aufspeichern kann, bilden keine Humussole in größeren Mengen. Dicht rasenförmige polsterbildende Pflanzen dagegen, besonders Heidel- und Preisselbeeren, Heidekraut, manche Moose bedecken den Boden mit einer dichten Humusschicht, die gierig sich mit Wasser vollsaugt und den Zutritt der Luft zum Boden verwehrt; der wassererfüllte Humus quillt auf und bildet Sole, die in den Boden eindringen.

Die Bildungsbedingungen sind namentlich in hohen Gebirgslagen und in den als Tundren bezeichneten nordischen Gebieten vorhanden. Auch in manchen Sandgebieten unseres norddeutschen Flachlandes (z. B. Lüneburger Heide) können unter geeigneten Bedingungen Ortsteine entstehen.

¹⁾ P. E. Müller, Die natürl. Humusformen, Berlin 1887, S. 220.

Die lateritische Verwitterung.

1. Der Begriff „Laterit“.

Über die lateritische Verwitterung ist im Laufe der Zeit eine außerordentlich umfangreiche Literatur entstanden¹⁾, ohne daß bisher eine restlos befriedigende Erklärung aller in Betracht kommenden Erscheinungen gelungen wäre.

Die Bezeichnung „Laterit“ stammt von dem englischen Forscher Buchanan²⁾, der den Namen bereits im Jahre 1807 zum erstenmal anwandte und der damit alle zur Luftziegelherstellung geeigneten roten Lehm- und Tonarten Indiens bezeichnete.

Nach diesem Vorgang hat man dann zunächst alle rotgefärbten Produkte tropischer und subtropischer Verwitterung als Laterit bezeichnet ohne Rücksicht auf ihren Bildungsvorgang und ihre chemische Zusammensetzung; es wurde als wesentliches Kennzeichen lediglich die rote Farbe des Verwitterungsproduktes angenommen, und diesem Boden wurde eine ungeheure Verbreitung in den Tropengebieten der Erde zugemessen. Noch in dem bekannten alten geologischen Atlas von Berghaus³⁾ wird diese Auffassung klar zur Darstellung gebracht.

Übrigens sind aber rote Böden in den Tropen bei weitem nicht in dem Maße verbreitet, wie häufig angenommen wurde, wie wir weiter unten sehen werden.

Max Bauer⁴⁾ hat das große Verdienst, die mit der Bezeichnung Laterit verbundene große Verwirrung in der Terminologie der Verwitterungsprodukte beseitigt zu haben. Auf Grund sehr eingehender mikroskopischer und chemischer Untersuchungen der Verwitterungsrinden tropischer Ge-

¹⁾ Die ältere Literatur ist ziemlich vollständig zusammengefaßt bei:

G. C. Du Bois, *Tschermaks Mitt.* 1903, Bd. 22, S. 4—18 und

C. Guillemain, *Abhandl. d. Preuß. Geol. Landesanst.* 1909, Neue Folge H. 62, S. 242—246.

Weitere Zusammenstellungen der wichtigsten neueren Literatur in:

W. Meigen, *Geol. Rundschau* 1911, Bd. 2, S. 197.

H. Stremme, *Geol. Rdsch.* 1915, Bd. 5, S. 480.

R. Lang, *Geol. Rdsch.* 1915, Bd. 6, S. 242.

E. Blanck, *Geol. Rdsch.* 1917, Bd. 7, S. 56.

R. Lang, *Chemie der Erde*, 1919, Bd. 1.

C. S. Fox, *Mem. Geol. Surv. India* 1923, Bd. 49, I, S. 222—287.

H. Harrassowitz, *Laterit. Fortschr. d. Geol. u. Pal.* 1926, Bd. 4, H. 14 (S. 253 bis 566). Die wichtige Arbeit konnte leider hier nicht mehr berücksichtigt werden.

²⁾ F. Buchanan, *A journey from Madras through the countries of Mysore, Canara and Malabar.* London 1807, S. 436, 440, 441.

³⁾ H. Berghaus, *Atlas der Geologie*, Gotha 1892.

⁴⁾ Max Bauer, 1. *Sitzungsber. Gesellsch. z. Beförd. d. Naturw.*, Marburg 1897, S. 122—148.

2. *Petermanns Mitt.* 1898, S. 280—283.

3. *Neues Jahrb. f. Min.* 1898, II, S. 163—219.

4. *Neues Jahrb. f. Min.* 1907, Festband S. 33—90.

5. in Voeltzkow, *Reise in Ostafrika*, 1911, Bd. 1, Abt. 2, 89 S.

steine kam er zu seinen grundlegenden Ergebnissen, die er in mehreren Veröffentlichungen niedergelegt hat und die die Grundlage aller weiteren Forschung geworden sind.

Bauer bezeichnet auf Grund seiner Forschungen als echten Laterit ein Gemenge von vorwiegend kristallinen Tonerdehydroxyden mit sehr wechselnden Mengen von Eisenoxyd, das einen geringen, aber wechselnden Wassergehalt besitzt. Das gegenseitige Verhältnis Al:Fe ist im Laterit annähernd das gleiche wie im frischen Gestein; enthielt dieses vorwiegend Al und nur wenig Fe, wie in manchen Graniten usw., so ergibt sich bei der Verwitterung ein mehr oder weniger reines, unter Umständen sogar weißes Aluminiumhydroxyd; tritt im Ursprungsgestein des Aluminium gegenüber dem Eisen wesentlich in den Hintergrund, so können durch den Prozeß der lateritischen Verwitterung sehr hochprozentige Eisenerze entstehen, wie auf dem Serpentin von Cuba. Gewöhnlich ist der Verwitterungsrückstand ein Gemenge von beiden. Durch sekundäre Verwitterungsprozesse kann eine nachträgliche Verschiebung und Umlagerung des Eisengehalts bewirkt werden (S. 346 und 348).

Zunächst seien hier einige Analysen von Lateriten und von deren Ursprungsgesteinen mitgeteilt, die die folgenden Ausführungen erläutern sollen¹⁾:

Basalt.

Kuckstein bei Oberkassel am Siebengebirge.

E. Kaiser, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1904, Bd. 56, M., S. 1819.

	frisch	zersetzt	Salzsäureauszug
SiO ₂	42,42	39,60	0,19
TiO ₂	0,48	1,52	0,42
Al ₂ O ₃	13,43	25,19	13,54
Fe ₂ O ₃	6,40	14,73	10,17
FeO	6,49	0,01	—
MnO	—	0,07	—
MgO	11,00	0,24	0,07
CaO	11,05	1,90	1,50
Na ₂ O	2,75	0,65	—
K ₂ O	0,52	2,35	—
H ₂ O	1,20	13,07	—
SO ₃	0,17	0,15	—
P ₂ O ₅	0,55	0,67	—
CO ₂	3,17	—	—
	99,63	100,15	

¹⁾ Zahlreiche Einzelanalysen von Laterit und Bauxit mit Literaturangaben siehe bei: Hintze, Mineralogie 1915, Bd. 1, Abt. 2, S. 1963—1966 (115 Analysen).
Doelter, Mineralchemie, Bd. 3, II., S. 484—492 (144 Analysen).

Hornblende-Schiefer.

Mazarunifluß, Britisch Guyana.

J. B. Harrison, Geol. Magaz. 1910, Bd. 7, S. 446.

	frisches Gestein	Laterit
Quarz	7,60	32,51
Kolloide SiO_2	—	0,05
Gebundene SiO_2	44,10	14,93
TiO_2	0,30	0,90
Al_2O_3	15,94	34,14
Fe_2O_3	3,84	7,64
FeO	10,56	—
MnO	Spur	—
MgO	5,54	0,11
CaO	9,60	0,01
Na_2O	1,87	0,53
K_2O	0,08	0,48
P_2O_5	0,01	0,02
H_2O	0,30	9,00
	99,74	100,32
Kaolin	—	20,1
Bauxit.	—	31,5

W. J. Mead¹⁾ gibt folgende Stufen der Umwandlung von *Nephelin-Syenit* in Bauxit in Arkansas:

	Nephelin-Syenit	Übergangsstufen		Bauxit
SiO_2	58,00	52,64	39,80	10,64
TiO_2	0,40	1,20	3,30	1,20
Al_2O_3	27,10	29,56	37,74	57,48
Fe_2O_3	1,86	1,06	1,60	2,56
FeO	3,30	0,80	0,10	0,20
MgO	0,25	—	—	—
CaO	1,62	—	—	—
Na_2O	6,70	4,46	—	—
K_2O	0,25	0,44	—	—
H_2O	1,22	9,00	17,00	28,36

Besonders auffällig ist in dieser Reihe die ungewöhnlich geringe Zunahme des Eisens im Endprodukt, die durchaus nicht der Regel entspricht.

E. Kaiser (Jahrb. Pr. Geol. Land. 1903, Bd. 24, S. 98 und 104) fand folgende Umwandlung eines Amphibolites:

¹⁾ W. J. Mead, Econ. Geol. 1915, Bd. 10, S. 48.

	Amphibolit von Jap	Laterit
SiO ₂	47,33	27,28
TiO ₂	1,56	4,61
Al ₂ O ₃	12,05	25,78
Fe ₂ O ₃	4,44	27,48
FeO	8,57	—
MgO	11,23	0,29
CaO	10,38	—
Na ₂ O	2,38	Spur
K ₂ O	0,33	0,30
P ₂ O ₅	0,18	0,09
H ₂ O	1,34	14,06
	99,74	99,98

Dieses Endprodukt ist noch kein fertiger Laterit. Die Kieselsäure, die ja hier im wesentlichen an Silikate gebunden ist, ist im Verhältnis zur Tonerde zu hoch. Das Vorhandensein von Alkalien und Mg zeigt, daß noch wasserhaltige, adsorptionsfähige Al-Silikate vorhanden sind. Interessant ist im Vergleich mit dem vorigen die hohe Anhäufung von Fe.

2. Das Wesen der lateritischen Verwitterung.

Für das Wesen der lateritischen Verwitterung ergibt sich daraus sehr klar das folgende:

In erster Linie ist das Endprodukt der Lateritbildung dadurch gekennzeichnet, daß aus dem primären Gestein ohne jede Rücksicht auf seine ursprüngliche Zusammensetzung zunächst die in den Silikaten gebundene Kieselsäure möglichst vollständig entfernt wird, und daß nur der primäre Quarz ganz oder wenigstens zum allergrößten Teil übrig bleibt. Die in manchen Lateriten vorhandenen wasserhaltigen Aluminiumsilikate sind wahrscheinlich als noch in der Umwandlung begriffene Bestandteile, also als Zwischenprodukte der Verwitterung anzusehen. Meigen¹⁾ wies darauf hin, daß solche leicht zersetzbaren, also in Salzsäure löslichen Tonerdesilikate im Laterit unter dem Mikroskop mehr oder weniger deutliche Doppelbrechung zeigen, während ihre Analoga in rein tonigen Verwitterungsprodukten scheinbar amorph zu sein pflegen. In reinen, also im Endstadium der Verwitterung angelangten Lateriten fehlen solche Tonerdesilikate. Die lösliche Kieselsäure ist dann völlig ausgelaugt, wandert mit dem Sicker- und Grundwasser weiter und verkittet oft in größerer Tiefe die Gesteine²⁾.

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rundschau, 1911, Bd. 2, S. 201.

²⁾ R. Lang, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1910, S. 380—387.

Neben der Kieselsäure werden die ein- und zweiwertigen Elemente, also die Alkalien (Na und K) und die alkalischen Erden (Ca und Mg) allmählich vollständig ausgelaugt und fehlen daher im reinen Laterit; wenn die Analyse noch ihr Vorhandensein anzeigt, so ist das ein Zeichen dafür, daß die Zersetzung noch nicht beendet ist und daß auch noch Tonerdesilikate vorhanden sein müssen. Reiner Laterit enthält keine Bestandteile, die Kationen zu adsorbieren imstande sind.

Dieser Auslaugung der Kieselsäure, der Alkalien und alkalischen Erden steht gegenüber eine Anreicherung der Tonerde und des Eisens, sowie einiger seltener Elemente. Tonerde und Eisen bleiben im lateritischen Verwitterungsprodukt vollständig bzw. fast vollständig erhalten; das zeigt sich besonders daran, daß das Verhältnis von Al zu Fe im primären Laterit fast stets annähernd das gleiche bleibt, wie im frischen Gestein.

Die Tonerde ist stets in Form der verschiedenen Hydroxyde vorhanden, teils als Hydrargillit mit der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, teils als Diaspor oder Bauxit dessen Zusammensetzung Böhm¹⁾ durch Beobachtung im Röntgenspektrum als $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ feststellen konnte. Bei ihrem Freiwerden aus den Silikaten wird die Tonerde zunächst fast stets in Gelform abgeschieden, geht aber sehr bald in ausgesprochen kristalline Formen²⁾ über und aus dem Wassergehalt der vorliegenden Substanzen kann man dann den Anteil der einzelnen Hydroxyde in den Verwitterungsrückständen errechnen.

In vielen Lateriten sind neben scheinbar amorphem Aluminiumhydroxyd massenhaft makroskopische Hydrargillitaggregate zu beobachten; das Verhältnis zwischen dem „amorphen“ und dem kristallinen Anteil kann stark wechseln.

Das Eisen ist, soweit es im primären Gestein in zweiwertiger Form vorhanden war, im Laterit vollständig in die dreiwertige Form eines Hydrates übergeführt. Sein Wassergehalt ist aber offenbar sehr gering, worauf schon seine meist rote Farbe hinweist — im Gegensatz zur braunen bis gelben Farbe des Brauneisen-Hydroxyds ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bei der tonigen Verwitterung und hat vermutlich die Zusammensetzung des Goethits ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Die Annahme von Sachsse und Becker³⁾, daß das Eisen im primären Laterit und z. T. in den Roterden vorwiegend als wasserhaltiges Silikat vorhanden sei, ist bisher nicht ausreichend begründet.

Es sei aber in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß Luz⁴⁾ in einzelnen Lateriten winzige Aggregate von gelbgrünen, stark doppel-

¹⁾ J. Böhm, Zeitschr. anorg. Chem. 1925, Bd. 149, S. 203—206.

²⁾ Vgl. E. Dittler und C. Doelter, Zentralbl. f. Min. 1912 und Koll. Zeitschr. 1911, Bd. 9, S. 282.

R. Fricke und F. Wever, Zeitschr. anorg. Chem. 1924, Bd. 136, S. 221—224 kommen durch röntgenographische Untersuchung zu dem gleichen Ergebnis.

³⁾ R. Sachsse und A. Becker, Landw. Versuchsstat. 1892, Bd. 41, S. 462.

⁴⁾ A. Luz, Koll. Zeitschr. 1914, Bd. 14, S. 86—87.

brechenden, anscheinend rhombischen Blättchen beobachtete, die er für ein nicht näher zu bestimmendes Eisensilikat ansprach; es gelang ihm aber nicht, den exakten chemischen Nachweis zu führen. Eine braune Farbe des Eisens oder Bildung von Brauneisenkonkretionen im Laterit müssen wahrscheinlich stets als sekundäre Umlagerungen des Eisens angesehen werden, die unter veränderten klimatischen Bedingungen zustande kommen.

Von den neben dem Al und Fe aus dem primären Gestein im Laterit sich anreichernden Elementen ist namentlich das Titan zu nennen, das überhauptschwer beweglich ist und sich deshalb auch in anderen, z. B. tonigen Verwitterungsrückständen findet. Man kennt Laterite mit einem Gehalt an TiO_2 von etwa 14%¹⁾. E. Kaiser fand in Lateriten der deutschen Südseeinseln²⁾ Titaneisen und Zirkon, aber keinen Titanit, den er in wenig verwitterten Gesteinen aus dem Titaneisen hervorgehend beobachtete; er nahm deshalb eine Rückverwandlung des neugebildeten Titanits in Titaneisen während der Lateritbildung an. Außer Titan lassen sich nicht selten geringe Mengen von P_2O_5 und V_2O_5 im Laterit und Bauxit nachweisen.

Aber diese beiden Verbindungen sind ebenso wie das Titan auch in gewissen echten Verwitterungstonen nicht selten zu finden; es handelt sich um Elemente, die bei der Verwitterung nicht leicht wandern.

Die Struktur des Laterits wechselt, ist aber sehr charakteristisch und von der der Tonerdesilikate durchaus verschieden.

Einerseits haben wir die sehr interessante Form des Laterits, die z. B. Bauer³⁾ in seiner ersten grundlegenden Arbeit beschrieb. Hier hat eine völlige Umwandlung von Eruptivgesteinen in Laterit stattgefunden, unter völliger Erhaltung der ursprünglichen Gesteinsstruktur bei Umwandlung aller Gesteinsbestandteile in Tonerdehydroxyd mit Ausnahme von primär vorhandenem Quarz, also eine vollständige metasomatische Umwandlung des Gesteins, und Bauer⁴⁾ konnte feststellen, daß die Feldspäte sehr viel leichter in Tonerdehydroxyd übergehen, als die übrigen Silikate, und daß z. B. Augite und Hornblenden noch durchaus frisch aussehen, wenn die Feldspäte längst völlig zersetzt sind.

Ganz entsprechende Bildungen haben wir bei der tonigen Verwitterung in den Umwandlungen von Feldspäten in Kaolin und in den von E. Kaiser beschriebenen Pseudomorphosen von Kaolin nach Hornblende.

Da die Umwandlung von Orthoklas in Bauxit mit einer Volumenabnahme verbunden ist, so muß die Bauxitsubstanz in den Pseudomorphosen ent-

¹⁾ z. B. G. Du Bois, *Tscherm. Mitteil.* 1902, Bd. 22, S. 19.

R. Dunstan, *Records Geol. Surv. India*, 1908, Bd. 37, 2, S. 213.

²⁾ E. Kaiser, *Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst.* 1903, Bd. 24, S. 91—121.

³⁾ M. Bauer, *Sitz. Ber. Ges. Beförd. Naturw. Marburg* 1897, S. 122—148.

⁴⁾ M. Bauer, *N. Jahrb. f. Min.* 1907, Festband S. 43.

weder sehr viel lockerer gelagert sein, oder aber es muß neue Substanz von außen zugeführt werden.

Sehr viel häufiger aber ist die Struktur des Laterits erdig, porös und wasserdurchlässig und im Gegensatz zu den tonigen Verwitterungsprodukten im allgemeinen nicht plastisch. Häufig zeigt der Laterit eine Art Krümelstruktur, die nach Mohr¹⁾ durch rotes Eisenhydroxyd als Bindemittel im Laterit bewirkt wird; diese Struktur wäre nach dieser Auffassung eine Folge der Ausflockung des roten Eisens und des Aluminiums.

Wahrscheinlich aber ist diese Erklärung nicht richtig und viel zu sehr von falschen kolloidchemischen Vorstellungen beeinflusst. Im allgemeinen ist zweifellos die Krümelstruktur der lateritischen Böden dadurch bedingt, daß die freien Tonerdehydroxyde eine sehr große Neigung besitzen, in den kristallinen Zustand überzugehen, und je mehr kristalline Aggregate sich im Boden bilden, um so deutlicher tritt selbstverständlich die Krümelstruktur des Bodens hervor; das ist in der Natur überall zu beobachten. Wenn ein Boden mit freier Tonerde plastisch ist, so ist das im allgemeinen ein Zeichen dafür, daß in ihm Tonsubstanzen, also kolloide Aluminiumsilikate vorhanden sind.

Daher zeigen lateritisch verwitternde Böden, die noch ein unfertiges Zwischenstadium der Zersetzung darstellen und in denen noch echte Tonsubstanzen vorhanden sind, natürlich auch mehr oder weniger toniges Gefüge.

Die Gründe, warum in einen Falle die Umsetzung des Gesteins in Laterit unter Erhaltung der primären Struktur vor sich geht, im anderen Falle nicht, sind noch nicht geklärt; mutmaßlich hängen sie mit den klimatischen Verhältnissen zusammen, die im einen Falle vielleicht eine langsame direkte Umwandlung des Gesteins begünstigen, im andern Falle zunächst die reichliche Bildung eines tonigen Zwischenprodukts bedingen, wodurch die Gesteinsstruktur verloren geht. Andererseits ist es selbstverständlich, daß bei heftigen Regengüssen das lockere Verwitterungsprodukt umgelagert und im Senken angehäuft werden muß, zumal in einer Jahreszeit, wo keine Pflanzendecke den Boden zusammenhält. Dabei geht natürlich die primäre Struktur verloren, ohne daß man in diesem Falle von wirklich transportiertem Laterit reden kann. Gelegentlich sind auch hier durch Umlagerung oolithische Strukturen zu beobachten.

Die dritte Form, in der der Laterit aufzutreten pflegt, ist die des sekundär erheblich umgelagerten, also transportierten und sedimentierten Laterits, wie es namentlich von H. und F. J. Warth²⁾ aus Indien beschrieben wurde. Solche von ihrem Ursprungsort fortgeschwemmten Laterite sind natürlich stark verunreinigt und führen häufig Sand und Tonmaterial in erheblichen Mengen, das während des Transportes mit ihnen gemengt wurde.

¹⁾ E. J. Mohr, Bull. Dep. Agr. Ind. Néerland. 1911, Bd. 47, S. 17, 21, 25.

²⁾ H. u. F. J. Warth, Geol. Magaz. 1903, S. 154.

Diejenigen Arten von Laterit, die durch sekundäre Umwandlungsprozesse gelegentlich kristalline Struktur und festes Gefüge erhalten haben, pflegt man als Bauxit zu bezeichnen. Der Name stammt vom Orte Les Beaux in Südfrankreich, wo das Mineral 1821 zum erstenmal gefunden wurde.

3. Verschiedene Hypothesen der Lateritbildung.

Über die genetischen Vorgänge bei der lateritischen Verwitterung ist eine große Anzahl von Hypothesen aufgestellt worden, die zum großen Teil, z. B. von Meigen¹⁾, Clarke²⁾, Ehrenberg³⁾ Luz⁴⁾ u. a. erörtert werden. Hier sollen nur die interessantesten ganz kurz gestreift werden.

Buchanan, der den Namen Laterit prägte, hielt das Gestein wegen der von ihm beobachteten schlackigen Eisenkonkretion für ein vulkanisches Ergußgestein, da er ihn mit basischen Ergußgesteinen („Trapp“) zusammen beobachtete, und stellte seine Bildung an die Grenze zwischen Ober- und Unterkarbon.

Die alte Ansicht, daß sich lateritische Rinden auf den Gesteinen durch die Einwirkung von schwefelsäurehaltigen Quellwässern bilden, die namentlich von Meunier⁵⁾ und von Hayes⁶⁾ vertreten wurde, ist in dieser Form längst aufgegeben. Adams⁷⁾ konnte nachweisen, daß die eigenartigen beckenförmigen Bauxitlagerstätten in Georgia und Alabama, die Hayes zu seiner Hypothese veranlaßten, Erdfälle darstellen, in die die Verwitterungsprodukte des umliegenden Geländes hineingeschwemmt wurden.

Du Bois⁸⁾ griff jedoch diese Anschauung in veränderter Form wieder auf, indem er die von ihm für die Zersetzung der Gesteine geforderte Schwefelsäure aus der Oxydation von reichlich vorhandenem Schwefelkies an der Erdoberfläche herleitete, nicht aus der Zersetzung in der Tiefe wie Hayes. Und auch Clarke⁹⁾ glaubt bei seiner Diskussion der Bildungsmöglichkeiten des Laterits, daß in manchen Fällen die Bildung saurer Lösungen bei der Oxydation von Pyrit und Markasit der erste Schritt zur Lateritbildung sei; durch die Einwirkung dieser Schwefelsäure würde aus den geeigneten Gesteinen schwefelsaure Tonerde frei, die dann unter Umständen in Lösung wandern kann und beim Zusammentreffen mit alkalischen Lösungen oder

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rundsch. 1911, Bd. 2, S. 199.

²⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, 1916, S. 493—501.

³⁾ P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, 3. Aufl. 1922.

⁴⁾ A. Luz, Koll. Zeitschr. 1914, Bd. 14, S. 81—83.

⁵⁾ L. Meunier, Bull. Soc. Geol. France 1888, Bd. 17, S. 64.

⁶⁾ C. W. Hayes, U. S. Geol. Surv. 1895. 16. Ann. Rep. III, S. 547 und 1900, 21. Ann. Rep. III.

⁷⁾ G. J. Adams, Econ. Geol. 1923, Bd. 18, S. 400—412.

⁸⁾ G. Du Bois, Tschermaks Mitt. 1903, Bd. 22, S. 1—61.

⁹⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. 1916, Bull. 616, S. 500.

mit Kalk das Al_2O_3 abscheidet. Der im letzteren Falle entstehende Gips kann durch die Tageswässer leicht wieder fortgelöst werden.

Dieser Bildungsvorgang ist an sich denkbar; immerhin ist bisher in der Literatur kein Fall bekannt geworden, bei dem sich reichlich Eisenbisulfid führende Gesteine als besonders zur Lateritbildung neigend erwiesen hätten. Die durch die Oxydationsvorgänge entstehenden verdünnten Lösungen von Ferrisulfat sind auch bei gemäßigten Temperaturen bereits stark genug hydrolytisch in freie Säure und Ferrihydroxyd gespalten, so daß man auch im gemäßigten Klima nach dieser Annahme weit häufiger die Abscheidung von freier Tonerde in Verwitterungsprodukten der gemäßigten Klimate erwarten sollte als man sie heute kennt.

Indessen ist es bekannt, daß es bei den bisherigen analytischen Methoden nicht in allen Fällen leicht ist, freie Tonerde in tonigen Verwitterungsprodukten nachzuweisen; wir sind also nicht genügend über den Anteil der freien Tonerde in den Rückstandstonen unterrichtet. Ferner basiert ja ein Teil der Versuche zur Aluminiumdarstellung aus Ton darauf, daß alle Tonsorten durch Behandlung mit Schwefelsäure ihre Tonerde tatsächlich als Sulfat abgeben. Dieses Verhalten benützt man ja beim Analysengang zur Tonbestimmung. Es ist also durchaus möglich, daß bei Verwitterungsprozessen in tropischen und subtropischen Gebieten freiwerdende Schwefelsäure eine gewisse Rolle für die Aufschließung der Silikate spielen kann, und der Einwurf von Meigen¹⁾, daß durch diese Einwirkung der Schwefelsäure tonähnliche Produkte, aber kein echter Laterit entstehen können, bedarf durchaus der Einschränkung und Nachprüfung.

Für diese Schwefelsäurehypothese werden häufig Vorkommen von Al-Sulfaten herangezogen, wo diese mit Al-Hydroxyden zusammen auftreten. Blake²⁾ beschrieb z. B. vom Oberlauf der Gila in Neumexiko ein Vorkommen, bei dem mit dem Bauxit zusammen Haarsalz $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}]$ auftritt und ähnliche Paragenesen sind später von Cross³⁾, Ransome⁴⁾ und Turner⁵⁾ beschrieben worden, bei denen Alunit $[3(\text{Al}_2\text{SO}_6) \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ zusammen mit Aluminiumhydroxyden auftritt. Doch sind derartige Vorkommen als durchaus ungewöhnlich zu bezeichnen und offenbar nicht durch Verwitterungsvorgänge entstanden. Sie können also nicht für die Stützung der Hypothese benützt werden, nach der bei der Lateritverwitterung Schwefelsäure mitgewirkt hat.

Da nun aber ein sehr wesentlicher, wahrscheinlich der größte Teil der tropischen Lateritböden auf Gesteinen gebildet ist, die kein oder nur unter-

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rundsch. 1911, Bd. 2, S. 197.

²⁾ W. P. Blake, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1894, Bd. 24, S. 573.

³⁾ W. Cross, U. S. Geol. Surv. 1896, 17. Ann. Rep. II, S. 314.

⁴⁾ F. L. Ransome, Econ. Geol. 1907, Bd. 2, S. 673.

⁵⁾ H. W. Turner, Amer. Journ. Sci. 1908, IV, Bd. 5, S. 424.

geordnet FeS_2 enthalten, oder die sonst mit H_2SO_4 -haltigen Lösungen in Berührung kamen, so spielt offensichtlich diese Art der Verwitterungsvorgänge im allgemeinen eine sehr untergeordnete Rolle.

In diesem Zusammenhange sei noch kurz erwähnt, daß van Bemmelen¹⁾ annahm, daß die lateritische Verwitterung auf den vulkanischen Böden von Java und Sumatra durch saure vulkanische Dämpfe befördert werden könne.

Walther²⁾, Schenk³⁾ und Passarge⁴⁾ nahmen für die lateritische Verwitterung die in den tropischen Niederschlägen sehr viel stärker als im gemäßigten Klima auftretende Salpetersäure in Anspruch. Namentlich Passarge legte dabei aber mehr Gewicht auf die im Laterit vorwiegend rote Modifikation des Ferrihydroxyds — im Gegensatz zu der gelben im Verwitterungslehm unserer Breiten — als auf das Aluminiumhydroxyd. Er nahm an, daß in den Gebieten lateritischer Verwitterung sich kein Humus im Boden bildet, der die mit den Niederschlägen in den Boden eindringende Salpetersäure reduzieren könnte und daß daher Ferrinitratlösungen entstehen können, aus denen dann kohlen-saures Alkali rotes Ferrihydroxyd fällt. Auch könne das rote Hydroxyd durch häufiges Austrocknen und Erhitzen des Bodens entstehen.

Leider sind wir aber bisher über die tatsächliche Einwirkung der atmosphärischen Salpetersäure in den Tropen noch völlig im Unklaren und dürfen ihre Wirkung wahrscheinlich nicht überschätzen. Bauer⁵⁾ bemerkt z. B. ausdrücklich, daß auf den Seychellen die Gewitter selten und ausnahmslos schwach sind. Eine nennenswerte Wirkung der Salpetersäure für die Lateritbildung kommt dort also nicht in Frage. Übrigens ist es bekannt, daß in den Tropen die häufigsten Gewitter und Niederschläge über den mit dichtem Urwald bestandenen Küstengebieten usw. niederzuziehen pflegen, in denen sich heute kein Laterit bildet, und die in tropischen Niederschlägen vorhandenen Salpetersäuremengen sind doch stets recht gering.

Auch die Hypothese von Holland⁶⁾, der für die Lateritbildung salpetersäurebildende Bakterien (vgl. S. 277) verantwortlich machen wollte, ist bisher nicht erwiesen; nitrifizierende Bakterien sind in tropischen Böden in größeren Mengen bisher nicht nachgewiesen.

Es sei hier noch kurz auf einen interessanten Hinweis von Clarke⁷⁾ eingegangen, von dem der Autor aber selbst hervorhebt, daß es sich um eine Vermutung handelt, die bisher durch keine Beobachtung in der Natur gestützt ist.

¹⁾ J. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. 1904, Bd. 42, S. 265.

²⁾ J. Walther, Verh. Ges. f. Erdk. Berlin, 1889, Bd. 16, S. 318.

³⁾ A. Schenk, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1890, Bd. 42, S. 610.

⁴⁾ S. Passarge, 6. Intern. Geol. Kongr. London 1895, S. 671.

⁵⁾ M. Bauer, N. Jahrb. f. Min. 1898, II, S. 217.

⁶⁾ T. H. Holland, Geol. Magaz. 1903, Bd. 10, S. 59.

⁷⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. 1916, Bull. 616. S. 498.

Er weist nämlich auf das seltene Karbonat Dawsonit $[\text{Na}_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^1)$ hin und auf den Dundasit $[\text{PbH}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Al}_2(\text{COH})_6]^2)$, Mineralien, deren Genesis noch ziemlich unklar ist; vermutlich sind sie als Mischungen von Aluminiumhydroxyd mit Karbonaten aufzufassen. Clarke hält es nun für nicht unmöglich, daß der Dawsonit als Bodengemengenteil in feinverteilter Form aufzutreten vermag, obgleich dies bisher bei den Bodenuntersuchungen nicht nachgewiesen worden ist.

Auf Grund des bekannten verschiedenen Verhaltens positiver und negativer Sole gegen das negativ geladene Löschpapier³⁾ suchte Eichinger⁴⁾ die Lateritbildung so zu erklären: „Die positiv geladenen Eisenhydroxyd- und Aluminiumhydroxydsole werden im Boden durch kapillare Wirkung ausgefällt; das negativ geladene Kieselsäuresol kann die Kapillaren durchlaufen ohne ausgefällt zu werden.“ Der Schutzwirkung der Humussäure schreibt Eichinger dabei große Bedeutung zu und meint, daß überall dort, wo Humussäure fehlt, der oben mitgeteilte physikalische Vorgang eintreten muß. Es ist aber dabei nicht berücksichtigt, daß der Laterit schließlich vorwiegend aus Tonerde mit wechselnden Mengen von Eisen besteht, Bodenbestandteile, deren Oberflächen positiv geladen sind, die somit ein für die Ausfällung des Kieselsäuresols sehr geeignetes Medium abgeben; es müßte also bei dem Vorgang sich in der Tiefe eine Verkieselungszone einstellen über dem unverwitterten Horizont; das ist aber nicht der Fall, vielmehr pflegen sich im unteren Teil der Lateritbildungen echte tonige Verwitterungsprodukte von „zeolithähnlichem“ Charakter, seltener auch Kaolin, einzustellen.

4. Der Verlauf der lateritischen Verwitterung.

Für den Verlauf der lateritischen Verwitterung, d. h. für die Anhäufung freier Tonerde in den Verwitterungsrückständen, ist es zunächst von großer Wichtigkeit, generelle Profile durch die Verwitterungszonen lateritisch zersetzter Gesteine kennen zu lernen.

Solche Profile sind besonders von Lacroix⁵⁾ untersucht und erörtert worden. Lacroix unterschied ganz allgemein folgende Zonen:

¹⁾ Vgl. Doelter, Handbuch 1912, I, S. 203.

²⁾ G. Prior, Min. Magaz. 1908, Bd. 14, S. 167.

³⁾ Goppelsroeder, Kolloid Zeitschr. 1909, Bd. 4, Bd. 5; 1910 Bd. 6 in zahlreichen Fortsetzungen.

⁴⁾ A. Eichinger, Zeitschr. Pflanzenernähr. u. Düng. 1926, Bd. 8, A, S. 1—13.

⁵⁾ A. Lacroix, Nouv. arch. Mus. hist. Nat. 1914, Bd. V. 5. Ser.

Dazu das kritische Referat von L. L. Fermor in Geol. Magaz. 1915, VI, Bd. 2, S. 28—37, 77—82, 123—129.

Ferner H. Arsandaux, C. R. Ac. Sci. 1909, Bd. 149, S. 682—685, S. 1082 und 2193; Bd. 150, 1910, S. 1689—1701.

3. Umlagerungszone (zone de concrétion).
2. Hydratationszone (zone de départ).
1. Frisches Gestein.

Bei der Beschreibung der von ihm beobachteten Gesteine glaubte er in der Hydratationszone zunächst zwei Verwitterungstypen unterscheiden zu können: auf der einen Seite solche von Gabbro, Diabas und Nephelinsyenit, andererseits solche von Granit, Gneis und Glimmerschiefer.

Bei der ersten Gruppe beobachtete er im Liegenden einen sehr scharfen Übergang vom frischen zum zersetzten Gestein, ohne Übergang, so daß er beide Formen oft in einem Schliff nebeneinander beobachten konnte. Die ursprüngliche Struktur bleibt in der Zone de départ zunächst vollständig erhalten, aber die Feldspäte sind in Tonerdehydroxyde (Hydrargillit) umgewandelt, ohne daß der ursprünglich vorhandene Feldspat einen erkennbaren Einfluß auf die Zusammensetzung des Zersetzungsproduktes hätte. An Stelle der übrigen Silikate legen sich kolloide Aluminiumsilikate, von der Zusammensetzung des Kaolins oder Allophans. Das Gestein wird porös und leicht, Mg und ein Teil der Kieselsäure ist bereits entfernt. Das sind also ganz entsprechende Zersetzungsprodukte, wie sie M. Bauer von den Seyschellen und von Madagaskar beschrieb.

Diese Art der Umwandlung von Gabbro, Diabas usw. ist aber nicht durchgehend gleichartig ausgebildet; vielmehr zeigen manche Profile auch ganz ausgesprochene tonige Verwitterung, bei der nur wenig freie Tonerde abgeschieden ist und die Verknüpfung beider Verwitterungstypen ist stellenweise so innig, daß Lacroix (S. 281), sie nicht deuten kann und die Analysen eines Profils von Nephelin-Syenit zeigen in den unten mitgeteilten Analysen von „Roume“ und „Fotabar“ den großen Unterschied auffällig.

Bei Granit, Gneis und Glimmerschiefer beobachtete Lacroix einen ganz allmählichen Übergang vom frischen zum verwitterten Gestein, ohne jede Grenze, der oft bis in solche Tiefen reicht, daß frisches Gestein selten zu beobachten ist.

Möglicherweise aber hängt diese scharfe Grenze der Verwitterung im einen Fall, die völlig unscharfe im anderen Falle nicht mit der Gesteinsart an sich zusammen; sie kann eben so gut die stabile Lage des Grundwasserspiegels während längerer Zeiträume im ersten Fall bezeichnen und die im Granit beobachteten undeutlichen Übergänge vom frischen Gestein zum Zersetzungsprodukt können durch einen zwischen Trockenzeit und Regenzeit ständig und stark schwankenden Grundwasserstand bedingt sein.

Ein gutes Profil über die Verschiebung der Komponenten bei der Lateritverwitterung geben auch die von Lacroix (a. a. O. S. 280 und 282) zusammengestellten Analysen eines Verwitterungsprofils eines Nephelin-Syenits aus Französisch Guinea.

Laterit-Profil nach Lacroix.

	Frischer Nephelin- Syenit	Hydrata- tionszone Poröser Gibbsit- Laterit	Umlage- rungszone Dichter Gibbsit- Laterit	Bleichzone Bauxitischer Ton
	Insel Kassa	Insel Roume	Insel Kassa	Fotabar
SiO ₂	56,88	2,21	0,37	35,14
TiO ₂	0,29	0,12	0,90	0,70
Al ₂ O ₃	22,60	55,83	57,12	40,08
Fe ₂ O ₃	0,97	5,22	7,41	4,12
FeO	2,19	—	—	—
CaO	1,33	0,24	0,17	0,45
MgO	0,56	0,19	—	0,21
Na ₂ O	8,30	0,49	0,26	—
K ₂ O	5,57	0,27	0,37	—
P ₂ O ₅	0,08	—	—	—
H ₂ O	0,98	30,47	33,71	17,84
Rückstand . . .	0,34	5,74	0,30	1,46
	100,09	100,78	100,61	100,00

Mineralog. Zusammensetzung: Nach F e r m o r, Geol. Magaz. 1918, S. 78.			
Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ n H ₂ O (= Ton) ¹⁾ .	5,0 (3)	0,8 (2)	76,6 (2 ¹ / ₅)
Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O (Hydrargillit) . .	82,5	86,9	15,6
Al ₂ O ₃ · H ₂ O · (Kolloid)	—	—	—
2 Fe ₂ O ₃ · 3 H ₂ O (Brauneisen) . .	6,1	8,6	4,8
Roteisen	—	—	—
TiO ₂ · H ₂ O	0,1	1,1	0,8
Unlösliches	5,7	0,3	1,5
	99,4	97,7	99,3

Im Gegensatz zu den mehr basischen Gesteinen, bei denen die primäre Struktur nur noch wenige Meter über dem frischen Gestein erhalten ist, um dann völlig zu verschwinden, bleibt nach Lacroix bei den granitischen Gesteinen die ursprüngliche Gesteinsstruktur durch eine ziemlich große Mächtigkeit von zersetztem Gestein erhalten. Aus den Glimmern werden die Alkalien völlig ausgelaugt und durch Wasser ersetzt (Baueritisierung).

¹⁾ n in Klammer bei jeder Angabe; bei Kaolinit ist n = 2.

Es bilden sich bei der Verwitterung Kaolin und kolloide wasserhaltige Aluminiumsilikate; daneben Aluminiumhydroxyde in wechselnden Mengen. Es handelt sich bei diesen Verwitterungsresten um mehr oder weniger reine Tone, die in lateritische Tone übergehen können. Das sind also Produkte, die den von Harrison¹⁾ besprochenen Verwitterungsprodukten von Granit aus Britisch Guyana entsprechen (Anal. S. 321).

Aber diese Beobachtung von Lacroix hat keine allgemeine Gültigkeit, denn M. Bauer²⁾ hatte bereits früher Granitlaterite beschrieben; allerdings scheinen diese seltener zu sein als solche aus basischen Gesteinen.

In der Umlagerungszone, die über der eben besprochenen Zone der Hydratbildung ohne jede scharfe Grenze folgt, ist die Hydratbildung völlig beendet, die Gesteine bestehen nur noch aus Tonerdehydroxyden, oder aus wasserhaltigen Aluminiumsilikaten oder einem wechselnden Gemenge beider; es tritt aber jetzt in den Vordergrund eine Wanderung des in den Zersetzungsprodukten vorhandenen Eisens nach der Oberfläche; es scheidet sich in Form von Konkretionen ab, die nach dem Ausgehenden zu an Menge zunehmen und schließlich eine widerstandsfähige Kruste („cuirasse“) bilden können, in der Brauneisen als Bindemittel auftritt; bei genügendem Eisengehalt des Muttergesteins kann auf diese Weise ein bauwürdiges Eisenerzlager entstehen, besonders auf fast ebener Oberfläche. Das veranschaulicht die Analysenreihe eines Profils auf verwittertem Peridotit von Lacroix (S. 349).

Während bei Gesteinen, in denen gleich in der Tiefe die Feldspate in Tonerdehydroxyde umgesetzt waren, die Bildung der freien Tonerde ihren Fortgang nimmt, fand Lacroix auf Granit, Gneis und Glimmerschiefer die zunächst tonige Verwitterungsprodukte liefern, daß die Aluminiumsilikate ganz allmählich durch Aluminiumhydrate ersetzt werden und zwar zunächst durch solche in kolloider Form. Es findet also eine allmähliche Zersetzung der wasserhaltigen Aluminiumsilikate statt und Fortführung der noch vorhandenen Kieselsäure.

Arsandaux (a. a. O.) glaubte übrigens beobachten zu können, daß sich die freigewordene Kieselsäure oft auf Klüften in Form von Quarzgängen ausscheidet, die z. T. goldhaltig sind und die nach der Teufe hin vertauben.

Das wesentlichste an diesen Beobachtungen ist, daß die zum Endprodukt Laterit verwitternden Gesteine bei der Zersetzung zunächst toniges Material, also wasserhaltige Aluminiumsilikate liefern und zwar entweder ausschließlich (Lacroix' Granit, Gneis, Glimmerschiefer) oder wenigstens teilweise (Diabas, Gabbro, Nephelinsyenit); diese meist kolloiden Silikate werden dann weiterhin in freie Tonerde und lösliche Kieselsäure zersetzt.

Die Beobachtungen anderer Forscher in vielen Tropengebieten zeigen, daß diese Beobachtung ganz allgemein gültig ist.

¹⁾ J. B. Harrison, Geol. Mag. 1910, V, Bd. 7, S. 490—491.

²⁾ M. Bauer, N. Jahrb. Min. 1898, II, S. 196; 1907, S. 43.

In Indien hat zunächst L. L. Fermor¹⁾ beobachtet, daß bei Yeruli eine Basaltdecke aus dem frischen Gestein zunächst in eine Zone von tonigen Zersetzungsprodukten übergeht, die ihrerseits nach der Oberfläche hin in eine Lateritdecke übergeht; alle Verwitterungsprodukte liegen auf primärer Lagerstätte. Neuerdings hat Fox²⁾ hervorgehoben, daß es sich nicht um ein vereinzelt Vorkommen handelt, sondern daß tonige Zwischenprodukte bei der lateritischen Verwitterung in Indien ganz allgemein verbreitet sind.

E. S. Simpson³⁾ fand in Westaustralien, daß der primäre Laterit stets auf hellgefärbtem Ton („Pfeifenton“) liegt, der in die kristallinen Gesteine des Untergrundes übergeht.

An der Goldküste (Westafrika) beobachtete Kitson⁴⁾ am Ejuanemaberg folgendes interessante Profil, zu dem er leider keine Analysen gibt:

6. Roter Boden (feinkörniger Bauxit)	2,75 Fuß
5. Derber Bauxit	12,66 „
4. Krümeliger Bauxit	8,05 „
3. Bauxitkonkretionen in Ton	2,2 „
2. Verwitterter Tonschiefer	
1. Frischer Tonschiefer.	

Der Autor hebt (S. 268) hervor, daß nach seinen Beobachtungen die Zersetzung des Tonschiefers in Bauxit noch im Gange ist. In einigen Schürfschächten des Gebietes sammelte sich nach seiner Angabe Kohlendioxyd in solcher Menge an, daß die Lichter verlöschten; er nimmt deshalb an, daß Kohlensäure bei der Bildung des Bauxits beteiligt war.

Auch die großen Eisenerzlager im Südosten der Insel Kuba sind typische Gebilde lateritischer Verwitterung. Da in dem Serpentin, der das Ursprungsgestein bildet, das Eisen über die Tonerde bedeutend überwiegt, so muß diese natürlich auch im Endprodukt stark zurücktreten. Aber auch hier haben wir in der Tiefe zunächst rein tonige Verwitterungsprodukte und erst nach dem Ausgehenden hin, etwa 6 m unter Tag, beginnt die freie Tonerde auf Kosten der wasserhaltigen Aluminiumsilikate zuzunehmen.

Da die Lagerstätten von großer wirtschaftlicher Wichtigkeit sind, so liegt auch eine große Anzahl von Analysen aus den verschiedenen Teufen vor, und die folgenden Zahlen geben eine kleine Auswahl aus einem Profil im Mayari-Distrikt nach den Angaben von Leith und Mead⁵⁾; sie lassen die Verschiebung der einzelnen Komponenten im Profil sehr gut erkennen.

¹⁾ L. Leigh Fermor, Mem. Geol. Surv. India. 1909, Bd. 37, S. 376.

²⁾ C. F. Fox, Mem. Geol. Surv. India. 1923, Bd. 49, Teil 1.

³⁾ E. S. Simpson, Geol. Magaz. 1912, S. 401. S. glaubt, daß der Laterit eine Art Krustenbildung, ähnlich den Salzausblähungen, auf der Oberfläche darstellt.

⁴⁾ Kitson, Mining Magaz. 1925, Bd. 33, S. 266.

⁵⁾ C. K. Leith und W. J. Mead, Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1915, Bull. 103, S. 1377—1380 und 1916, Bd. 53, 75—78. Ferner zahlreiche Aufsätze ebenda, 1911, Bd. 42, S. 73—152.

1. Frischer Serpentin; 29 Fuß Tiefe.
2. Erz aus 19 Fuß Tiefe.
3. Erz aus 9 Fuß Tiefe.
4. Erz aus 6 Fuß Tiefe.
5. Erz aus 4 Fuß Tiefe.
6. Erz aus 2 Fuß Tiefe.
7. Erz von der Oberfläche.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO ₂ . . .	39,80	3,66	2,44	2,90	1,42	2,38	2,58
Al ₂ O ₃ . . .	1,39	6,51	6,91	10,24	14,23	20,81	15,71
Fe ₂ O ₃ . . .	10,14	69,20	72,40	72,35	68,70	64,70	66,20
MgO . . .	33,69	Spur	—	—	—	—	—
Cr.	0,20	2,43	2,08	1,56	1,04	0,96	0,92
Ni + CO . .	0,97	1,34	1,21	0,84	0,36	0,33	0,38
P	0,001	0,005	0,005	0,016	0,019	0,022	0,016
S	0,06	0,06	0,16	0,20	0,16	0,12	0,12
H ₂ O . . .	13,31	12,73	12,34	10,96	9,5	10,63	10,20
	99,56	95,83	97,54	99,16	95,33	99,95	97,73

Besonders auffällig ist hier die überaus schnelle Auslaugung von MgO, das bereits 5 Fuß ($1\frac{1}{2}$ m) über dem frischen Serpentin fast ganz fehlt. Die SiO₂ ist bereits 3 m über dem Serpentin auf $\frac{1}{10}$ ihrer ursprünglichen Menge reduziert und nimmt dann langsam weiter ab, scheint sich aber nach oben sekundär wieder anzureichern; die langsame Loslösung dürfte auf den Zerfall kaolinischer Silikate zurückzuführen sein, während die schnelle Abnahme in der Tiefe auf dem Zerfall salzsäurelöslicher Al-Silikate beruht.

Al₂O₃, Fe₂O₃ und Cr nehmen entsprechend dem Verlust an SiO₂ und MgO sehr schnell zu und Fe₂O₃ erreicht sein Maximum etwa dort, wo die Kieselsäure ihr Minimum aufweist. Eine wesentliche Anreicherung freier Tonerde beginnt erst 3 m unter dem Ausgehenden, wo auch der Eisengehalt sein Maximum erreicht; auch dies hängt offenbar mit dem Zerfall der durch die Verwitterung zunächst gebildeten tonigen Produkte zusammen.

Der ursprünglich im Serpentin vorhandene Gehalt an Co und Ni wird langsam ausgelaugt, während sich P und S in geringem Maße anreichern.

Das Erz ist sehr porös¹⁾ und besteht vorwiegend aus Roteisen, Brauneisen und etwas Magnetit, ferner etwas freier Tonerde. Neben dem gebundenen Wasser hält das Erz nach 25—30% hygroskopisches Wasser.

Eine ähnliche Eisenanreicherung zeigt ein von Lacroix (a. a. O. S. 296) untersuchter Peridotit aus Französisch Guinea

¹⁾ Das Porenvolumen beträgt bis zu 75% des Gesamtvolumens, vermindert sich aber nach dem Ausgehenden hin.

	Frischer Peridotit von Kakulima	Bleichzone poröser tonig- eisenhaltiger Laterit	Konkretionszone (Eisendecke) Eisenlaterit ¹⁾
SiO ₂	38,32	12,67	—
TiO ₂	0,28	0,55	—
Al ₂ O ₃	2,66	12,59	4,80
Cr ₂ O ₃	0,16	—	0,20
Fe ₂ O ₃	4,35	46,84	83,50
FeO	11,78	—	—
CaO	2,74	0,04	—
MgO	36,22	1,26	—
Na ₂ O	0,16	—	—
K ₂ O	0,06	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—
H ₂ O	3,38	15,32	10,18
Rückstand	—	10,73 ²⁾	1,70 ²⁾
	100,11	100,00	100,38

Mineralogische Zusammensetzung:

Berechnet von Fermor, Geol. Magaz.

1915, S. 79.

Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ · n H ₂ O (= Ton)	30,1 (3 ¹ / ₂)	—
Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O (Hydrargillit)	2,9	7,3
Al ₂ O ₃ · H ₂ O (Kolloid)	—	—
2 Fe ₂ O ₃ · 3 H ₂ O (Brauneisen)	54,7	52,9
Roteisen	—	38,3
Rückstand	10,7	1,7
	98,4	100,02

Es können sich also freie Tonerdehydrate im Boden bilden entweder unmittelbar aus geeigneten primären Silikaten, besonders Feldspäten, oder aber auf dem Umweg über kolloide wasserhaltige Tonerdesilikate und Gelmengene; letzteren Weg scheint die Verwitterung vorzugsweise einzuschlagen.

Es entsteht nun die Frage:

1. wie diese Silikate beschaffen sind, ob sie im Gegensatz zu den bei der gewöhnlichen tonigen Verwitterung gebildeten stehen und

2. warum die Verwitterung im einen Falle bei der Bildung dieser tonigen Verwitterungsprodukte halt macht, im anderen Falle eine weitere Spaltung in Aluminiumhydrat und Kieselsäure durchführt.

¹⁾ Picotit (Chromspinell).

²⁾ Mischung von 25 Stücken Erz.

Die erste Frage ist wenigstens teilweise durch Hilgard¹⁾ bereits beantwortet worden; er bestimmte die in heißer Salzsäure bei einer Einwirkungs-dauer von 5 Tagen löslichen Anteile von Böden humider und arider Gebiete in den Vereinigten Staaten und kam zu folgenden Mittelwerten:

	Humide Böden		Aride Böden	
	Mittel aus		Mittel aus	
	466 Anal. (Int. Mitt. I)	696 Anal. Amer. Journ. Sci.	313 Anal. (Int. Mitt. I)	573 Anal. Amer. Journ. Sci.
Quarz und unlösl.				
Silikate . . .	84,031	84,17	70,565	69,16
SiO ₂ löslich . .	4,212	4,04	7,266	6,71
Al ₂ O ₃	4,296	3,66	7,888	7,41
Fe ₂ O ₃	3,131	3,88	5,752	5,48
Mn ₃ O ₄	0,133	0,13	0,059	0,11
CaO	0,108	0,19	1,362	1,43
MgO	0,225	0,29	1,411	1,27
K ₂ O	0,216	0,21	0,729	0,67
Na ₂ O	0,091	0,14	0,264	0,35
P ₂ O ₅	0,113	0,12	0,117	0,16
SO ₃	0,052	0,05	0,041	0,06
CO ₂	—	—	1,316	—
Wasser u. organ. Stoffe	3,644	4,40	4,945	5,15
	100,178	101,25	99,993	97,76

Es sind beide Berechnungen Hilgards mitgeteilt, weil sie sich in einigen interessanten Punkten nicht unwesentlich unterscheiden, obwohl sie Mittel aus einer sehr großen Anzahl von Böden darstellen: insbesondere schwankt das Verhältnis SiO₂:Al₂O₃ bei beiden Bodengattungen.

Es ist hier zu bemerken, daß die ariden Böden Hilgards etwa Steppen- bis Savannenböden darstellen, nicht also wüstenähnliche Böden.

Für unsere Zwecke hier ist aus diesen Ergebnissen ganz besonders hervorzuheben, daß neben der Anreicherung der ein- und zweiwertigen Metalle im ariden Klima auch eine erheblich erhöhte Bildung von salzsäurelöslichen Aluminiumsilikaten statthat, die dem Komplex A. nach van Bemmelen (S. 307) entsprechen; dieser Komplex, der im wesentlichen die Adsorption und den Austausch der Basen aus den Verwitterungssalzen besorgt, ist auch sonst besonders reaktionsfähig. Über den Anteil des in Schwefelsäure zersetzlichen Kaolinkomplexes an den ariden Böden Hilgards sind wir nicht in gleichem

¹⁾ E. W. Hilgard, Internat. Mitt. Bodenk. 1911, Bd. 1, S. 413—429.

Ferner: Amer. Journ. Sciences 1906, Bd. 171, S. 261—269.

Maße unterrichtet. Nach den vorliegenden Daten aber ist ihr Anteil meist geringer als in den Tonen der humiden Zonen. Dieser Kaolinanteil des Rückstandstones ist nicht in gleichem Maße reaktionsfähig, wie der Allophan („Komplex A“) und kommt daher auch erst in zweiter Linie für die Spaltung in Tonerde und Kieselsäure in Betracht.

In diesem Zusammenhange sind noch die Untersuchungen von Lacroix (a. a. O.) zu erwähnen; er unterschied in den Tonen seiner Lateritprofile einerseits kolloide Al-Silikate, die er in kryptokristalline und isotrope einteilte, die erste Form sprach er für Halloysit an, die isotropen hielt er für ähnlich dem Halloysit zusammengesetzt; andererseits beobachtete er kristalline Aggregate, die er als Kaolin bestimmte. Seine Beobachtungen decken sich daher ungefähr mit denen Meigens (Geol. Rundschau 1911, S. 201).

Aus dem Vorherrschen der Allophanbestandteile läßt sich übrigens leicht die hohe Menge der Alkalien und Erdalkalien in den Böden erklären, die zum größten Teil als adsorbiert zu betrachten sind.

Für die Bildung solcher kieselsäurereichen (Allophan-)Tone ist, wie bei der Besprechung der tonigen Verwitterung hervorgehoben, nötig, daß Bedingungen herrschen, die nicht denen der Kaolinbildung entsprechen; der Säuregrad der Bodenlösungen kann also schwanken und es kann zur gegenseitigen Fällung von Kieselsäure- und Tonerdegehlen und zur Ausflockung von freier Kieselsäure durch Elektrolyte kommen, die sich zwischen die übrigen Gelgemenge lagert. Das wird in den hydrolytisch stärker beeinflussten Bodenlösungen der warmen Gebiete besonders häufig eintreten.

Die zweite Frage, unter welchen Umständen es zur Zerstörung dieser Al-Silikate und zur schließlich vollständigen Herauslösung und Fortführung der Kieselsäure kommt, muß natürlich dahin beantwortet werden, daß die Kieselsäure nur durch alkalische Agenzien in Lösung gebracht werden kann. Kohlensäure kann in alkalisch reagierenden Lösungen nur in solcher Form vorhanden sein, daß sich z. B. Alkalikarbonat, Kalkkarbonat oder Ammoniumkarbonat bildet, das durch Hydrolyse bekanntlich reichlich OH-Ionen in Freiheit setzt. Wir sahen auch oben (S. 267), daß fast alle Silikate bei Befeuchtung mit reinem Wasser alkalisch reagieren; d. h. es bilden sich bei der Hydrolyse der Silikate alkalisch reagierende Salze, lösliche Kieselsäure und Wasser.

Es müssen also möglichst viel Basen in Freiheit gesetzt werden, mehr jedenfalls als durch Tonsubstanzen gebunden werden können. Denn durch die Bindung der Kationen (Basen) bleiben ja häufig Anionen in Freiheit, die die Entstehung von Salzen veranlassen können, die bei ihrer Dissoziation freie Säuren liefern.

Nun haben mehrere oben (S. 269) angeführte Versuche zu dem Ergebnis geführt, daß bei der hydrolytischen Einwirkung des Wassers auf Silikate scheinbar Alkalien, z. T. auch Erdalkalien schneller in Lösung gehen, als die

übrigen Bestandteile; wenn diese Beobachtung richtig ist, kann man annehmen, daß das stärker hydrolytisch gespaltene Wasser im gleichmäßig warmen Klima zunächst auch diese ein- und zweiwertigen Metalle energischer aus den Silikaten auslaugt, als in gemäßigten Zonen; dadurch wird eine alkalische Reaktion und damit die Löslichkeit der Kieselsäure begünstigt, so daß eine Anreicherung freier Tonerde stattfinden kann.

Nun sind aus den Tropengebieten sehr viele Vorkommen mit fast rein toniger Verwitterung bekannt, in denen nur wenig freie Tonerde vorhanden ist; ferner kennt man viele Analysen von Verwitterungsprodukten, die einen fast lückenlosen Übergang von typischem Verwitterungston zum typischen Laterit zeigen. Lacroix betonte ferner, wie bereits hervorgehoben, daß er in der Hydratationszone Tonerdehydrate und wasserhaltige Tonerdesilikate nebeneinander getroffen hat.

Es muß also ein Agens vorhanden sein, daß die Aufspaltung der Verwitterungssilikate in ihre Bestandteile ganz oder wenigstens teilweise zu verhindern vermag und dieses Agens scheint eine reichliche Humusbildung zu sein. Reichliche Bildung und Zersetzung von Humus liefert dem Boden Kohlensäure in reichlichen, immer wieder ergänzten Mengen, die schließlich eine saure Reaktion im Boden hervorrufen können, dazu kommt noch die bei der Humuszersetzung unter Umständen sich bildende Schwefelsäure, die in gleicher Richtung wirkt und die Lösung und Wanderung der Kieselsäure unmöglich macht. Daher ist unter Urwaldgebieten keine Lateritbildung zu erwarten, die Böden müssen im Stadium der tonigen Verwitterung stehen bleiben, soweit der reichliche Pflanzenwuchs nicht etwa einer Klimaänderung seine Vegetationsmöglichkeit verdankt; in diesem Falle kann natürlich auch Urwald auf lateritisch zersetztem Boden wachsen.

Diese Auffassung, daß reichliche Vegetation der Lateritbildung hindernd im Wege steht, haben z. B. auch Meigen¹⁾ und besonders auch Lang²⁾ betont.

Interessant ist in diesem Zusammenhange ein Bodenprofil auf den vulkanischen Gesteinen Westjavas, das über Laterit einen braunen Verwitterungsboden zeigt, den Lang für Braunerde ansprach, die durch Klimaänderung aus lateritisch verwitterten Gesteinen hervorgegangen sei. Eine neuere sorgfältige Untersuchung von White³⁾ ergab aber, daß dieser braune Verwitterungsboden nicht als Braunerde anzusehen ist, die aus Laterit hervorging, sondern es handelt sich um jüngerer vulkanisches Material, das auf den alten bereits fertig zersetzten Verwitterungsboden aufgelagert wurde und das noch sehr viel weniger verwittert ist, als die tieferen Schichten.

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rdsch. 1911, Bd. 2, S. 206.

²⁾ R. Lang, z. B. Zentralbl. f. Min. 1914, S. 257–261, 515–518, 545–551, 641 bis 653; 1915, S. 148–160; Chemie d. Erde 1915, Bd. 1, S. 134–154.

³⁾ John D. White, Mededeel. Vageningen. 1919, Bd. 16, S. 21–51.

In der Umgebung von Buitenzorg sind auf den jungvulkanischen Böden nur Zwischenstufen zum Laterit, d. h. Tone mit freier Tonerde, zu beobachten, aber kein echter Laterit. Das zeigt, daß die lateritische Verwitterung außerordentlich langsam fortschreitet.

Die Ansicht von Walther¹⁾, der auch Lang (Zentralbl. Min. 1914, S. 257—261) beitrug, daß Laterit sich unter den heute auf der Erde herrschenden klimatischen Bedingungen nicht mehr zu bilden scheint, ist durch nichts begründet, und bereits von Blanck²⁾ zurückgewiesen.

R. Ganßen³⁾ erklärt diese Auffassung von Lang und Walther, daß sie nirgends in den Tropen rezenten Laterit gefunden hätten, folgendermaßen vom chemischen Standpunkt aus: Die Lateritbildung erfolgt durch hydrolytische Zersetzung der „zeolithischen“ Silikate mittels alkalischer Verwitterungslösungen; infolgedessen kann eine Zersetzung bis zum Laterit an der Oberfläche, besonders bei kieselsäurereichem Gestein nicht erfolgen, da hier erst die für die Zersetzung nötigen Basen ausgelaugt werden müssen; erst mit zunehmender Tiefe steigt die Alkalität der Lösungen zu einem solchen Grade, daß eine Löslichmachung der Kieselsäure erfolgen kann. „Jüngere vulkanische Böden, wie sie Lang auf Sumatra schildert, werden durch dauernde vulkanische Tuffaufschüttungen an der Ausbildung des lateritischen Charakters verhindert.“

Wenn man die Lage der großen Laterit- bzw. Bauxitgebiete auf der Erde betrachtet, so muß man daraus schließen, daß Laterit sich im allgemeinen dort bildet bzw. gebildet hat, wo ein Gebiet langen Festlandsperioden unter tropischen Bedingungen ausgesetzt worden ist, also nicht in den häufigen Hebungen und Senkungen ausgesetzten Randgebieten der Kontinente, sondern besonders auf den alten starren Festlandstafeln, denen auch junger Vulkanismus und damit Störung der Verwitterungsvorgänge durch jüngere Aufschüttungen fehlt. Dem entspricht auch die große Tiefe, bis zu der die Verwitterung hier häufig vorgedrungen ist, und die über 100 m betragen kann. Es ist zweifellos, daß die über die tonige Verwitterung zur Lateritbildung führenden Zersetzungs Vorgänge sehr lange Zeiträume beanspruchen und deshalb finden wir auf jungvulkanischen Gesteinen z. B. kaum oder höchst selten Spuren von Lateritbildung.

Lang (Chemie der Erde 1915, S. 154) glaubt, daß in Ländern mit scharf getrennten Regen- und Trockenzeiten Laterit- und Braunerdeverwitterung im Laufe eines Jahres abwechseln, während reine Lateritverwitterung um so eher auftritt, je gleichmäßiger Temperatur und Niederschläge im ganzen Jahre sind.

¹⁾ J. Walther, Petermanns Mitt. 1916, S. 1—7, 46—53.

²⁾ E. Blanck, Petermanns Mitt. 1917, Bd. 63, S. 233—235.

³⁾ R. Ganßen (Gans), Mitt. Labor. Preuß. Geol. Land. 1922, H. 4, S. 24.

Nach meinen Beobachtungen während meiner afrikanischen Reisen scheint es eher umgekehrt, daß relativ reichliche Niederschläge innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit eine viel gründlichere Auswaschung des Bodens erzielen, als geringe, die gleichmäßig über das ganze Jahr verteilt sind, weil dann die Verdunstung nach oben einen größeren Teil der Salze im Boden lassen muß; ferner ist bei gleichmäßigen Niederschlägen die Bildung eines reichlichen Pflanzenwuchses und damit die Bildung von Humus möglich. Während einer längeren Trockenzeit dagegen kann unter dem Einfluß der Sonnenbestrahlung und der reichlichen Durchlüftung bei geringer durch den Morgentau veranlaßter Feuchtigkeit eine gründliche und schnelle Zerstörung des Humus zustande kommen; ferner werden die Bodenlösungen während der Trockenzeit konzentrierter und können stärkere chemische Wirksamkeit bei ihren z. T. vertikal gerichteten Wanderungen im Boden entfalten.

Lateritbildung, d. h. Bildung freier Tonerde, setzt also einerseits reichliche Befeuchtung des Bodens voraus, wenigstens während eines Teiles des Jahres; nur so ist es möglich, die bei der Verwitterung freiwerdenden Mineralsalze (Elektrolyte) völlig aus dem Gestein fortzuwaschen. Bleiben die Niederschläge zu gering, so können auch in vegetationslosen Gebieten die Salze aus dem Boden nicht fortgelaugt werden und die sich lösenden Chloride und Sulfate können durch Umsetzung und Hydrolyse eine schwach saure Reaktion der Bodenlösungen bewirken. Auf diese Weise muß auch in tropischen Gebieten mit zu geringen Niederschlägen, also namentlich in Wüstengebieten eine vorwiegend tonige Verwitterung zustande kommen, bei der wenig oder keine freie Tonerde abgeschieden wird.

Die Analysen von E. Kaiser¹⁾ aus der Namibwüste und von Blanck und Passarge²⁾ aus der Sahara, zeigen die Richtigkeit dieser Auffassung.

Andererseits ist für den Transport der Kieselsäure eine alkalische Reaktion der Bodenlösungen nötig, die H⁺-Ionenkonzentration muß also unter 10^{-7} (vgl. S. 265) sinken und eine genügende Menge freier Hydroxydionen auftreten können.

Die häufigste Säure des Bodens ist, wie mehrfach hervorgehoben, die schwache Kohlensäure und die reichlichste Quelle für ihre Bildung im Boden liegt in der Oxydation der Humusstoffe, die auch andere Säuren, z. B. Schwefelsäure, zu liefern imstande sind. Die Ansammlung freier Säuren im Boden wird also um so geringer sein, je weniger abgestorbene Pflanzenreste auf und im Boden sich anzuheufen vermögen und je schneller diese sich bereits an der Oberfläche zersetzen. Das ist besonders der Fall in den tropischen Savannengebieten mit scharf abgegrenzten Regen- und Trockenzeiten. Die in der Regenzeit gebildete Pflanzendecke zerfällt in der Trockenzeit fast

¹⁾ E. Kaiser, Zeitschr. Krist. 1923, Bd. 58, S. 130.

²⁾ E. Blanck und S. Passarge, Chem. Verwitterung i. d. ägypt. Wüste 1925, S. 75.

vollständig und die sich etwa bildenden Humusstoffe trocknen ein und altern bei hoher Bodentemperatur derartig, daß sie zum größten Teil in der folgenden Regenzeit sich nicht mehr lösen lassen und größtenteils auch aus dem Kreise der chemisch oder physikalisch reagierenden Bodenbestandteile ausscheiden. Die im Anfang der Regenzeit auf den Boden fallenden reichen Regenmengen finden zunächst keinen Widerstand an vorhandenen Kleinpflanzen, dringen ungehindert in den Boden ein, lösen alle löslichen Bestandteile und führen sie dem Grundwasser zu.

Der Grundwasserspiegel schwankt in solchen Steppengebieten erheblich, liegt durch Verdunstung während der Trockenzeit beim Beginn der Regenzeit meist ziemlich tief und steigt allmählich, um seinen höchsten Stand am Ende der Regenperiode zu erreichen. Da auch die Flüsse in solchen Gebieten in der Trockenzeit meist trocken liegen, so findet meist ein rasches Abfließen des mit Salzen beladenen Grundwassers nach diesen hin statt; eine starke Konzentration von Elektrolyten wird dadurch meist vermieden.

Die alkalische Reaktion solches Bodens ist also lediglich eine Wirkung der stärkeren Hydrolyse des Wassers in warmen Gebieten, die durch irgend welche auftretenden Säuren nicht beeinträchtigt wird.

Das wesentliche an der Lateritbildung ist das, daß die freie Tonerde ziemlich bald in den kristallinen Zustand (und zwar nach dem Röntgen-Spektrogramm: $\text{AlO} \cdot \text{OH}$, also Diaspor, vgl. S. 337) übergeht; wenn die Kieselsäure gleichzeitig durch Alkalien in geringen Mengen molekular gelöst wird, dann kann eine gegenseitige Beeinflussung der schwachen Kieselsäure und der Tonerde nicht mehr stattfinden, die Kieselsäure kann völlig ausgelaugt werden und mit dem Grundwasser abwandern.

Bauxitbildung auf Kalkstein.

Es bleibt noch übrig, die Bauxitvorkommen auf Kalksteinen kurz zu erwähnen, wie sie z. B. im Mittelmeergebiet mehrfach auftreten.

Die Kalksteine sind ja niemals rein, sondern haben einen in seiner Menge wechselnden Rückstand, der meist den Charakter von Al-Silikaten, z. T. mit freier Kieselsäure hat, wie das unten angeführte Beispiel zeigt. Bei der Verwitterung löst sich nun der Kalk auf, die unlöslichen Bestandteile bleiben als Rückstandston auf der Oberfläche liegen und sammeln sich zunächst in den Vertiefungen der Kalkoberfläche an. Natürlich kann der Rückstand auch je nach den klimatischen Bedingungen tonig oder lateritisch verwittern.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß auf Kalkboden viel leichter alkalische Reaktion eintreten kann, als auf kalkfreiem Boden. Meigen¹⁾ glaubte sogar, daß „in den südlichere Gegenden der gemäßigten Zone die fehlende Wärme bis zu einem gewissen Grade durch die alkalische Reaktion des Bodens er-

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rdsch. 1911, S. 206.

setzt werden könne“, und Lang¹⁾ fügt hinzu, dies sei damit begründet, daß Kalk die Tätigkeit der Humusbakterien, also auch die Zersetzung des Humus beschleunigt.

Zweifellos aber ist in viele Kalksteine bei ihrer Entstehung bereits lateritisch verwittertes Material mit hineingeschwemmt worden, das dann natürlich bei der Verwitterung des Kalkes zurückbleibt und einen lateritischen Rückstand liefert. Die Möglichkeit der Umsetzung von Aluminiumsalzlösungen mit Kalksteinen wurde bereits früher kurz berührt (vgl. S. 340).

O. Pauls²⁾ gibt die Zusammensetzung eines Kalksteins aus dem Bihar-gebirge und des daraus entstandenen Bauxits.

Der Kalk enthielt 0,8% Rückstand, der die unten angegebene Zusammensetzung hatte.

	Rückstand des Kalkes	Bauxit	
SiO ₂	52,96 (1,19% löslich)	4,65	16,57
Al ₂ O ₃	14,92	57,04	50,86
Fe ₂ O ₃	6,04	26,34	20,08
CaO	1,85	—	0,31
MgO	1,1	—	0,13
H ₂ O	18,62	11,16	12,18
P ₂ O ₅	3,41	—	—
Cu	0,4	—	—
Ni + Co	0,5	—	—
Zn	0,5	—	—

Beziehung zwischen Klima und Boden.

Bei der Verwitterung der Gesteine arbeitet niemals nur eines der früher genannten chemischen Agenzien für sich allein, sondern, wie wir sahen, stets mehrere gleich zeitig nebeneinander und von mannigfaltigen äußeren Faktoren hängt es ab, welches Agens den Hauptanteil an der Zerstörung und Umsetzung der Gesteine hat und in welcher Richtung die Verwitterung verläuft.

Der weitaus wichtigste und ausschlaggebende dieser Faktoren ist das Klima; neben ihm sind alle anderen, wie mineralogische und chemische Zusammensetzung des Gesteins, seine Struktur, Vorhandensein von Spalt- rissen und kapillaren Hohlräumen usw. von untergeordneter Bedeutung und höchstens auf die Intensität der Verwitterungsvorgänge von Einfluß.

Dieser bestimmende Einfluß des Klimas ist wohl von Hilgard³⁾ als einem der ersten klar ausgesprochen worden und von den neueren Forschern hat

¹⁾ R. Lang, Chemie der Erde. Bd. 1, 1919, S. 139.

²⁾ O. Pauls, Die Aluminiumerde des Bihargebirges. Diss. Techn. Hochsch. Berlin, 11. Juni 1913. Vgl. zum Geolog. Teil der Arbeit die Angaben von F. Beyschlag, Zeitschr. f. pr. Geol. 1918, S. 35—40.

³⁾ E. W. Hilgard, Wollny Forsch. Agr. Phys. 1893, Bd. 16, S. 89.

ganz besonders Lang¹⁾ und von Harrassowitz²⁾ in mehreren Schriften diesen Zusammenhang scharf betont und ausführlich begründet.

Penck³⁾ unterschied in seiner bekannten Arbeit „Versuch einer Klimaklassifikation auf physiogeographischer Grundlage“ drei Klimareiche, nämlich humides, arides und nivales Klima und definierte diese drei Gebiete exakt folgendermaßen:

1. Das humide Klima ist dadurch gekennzeichnet, daß die Niederschläge [N] größer sind als die Verdunstung [V], der Überschuß der Feuchtigkeit [F], der also nicht mehr in die Luft entweichen kann, muß durch die Flüsse fortgeschafft werden. Penck drückt dieses Verhältnis zwischen den Niederschlägen und ihrem Abtransport folgendermaßen (unter Benutzung der oben in Klammern angegebenen Buchstaben) aus:

$$N - V = F > 0$$

2. Das aride Klima ist dadurch gekennzeichnet, daß die Möglichkeit der Verdunstung größer ist als die vorhandenen Niederschläge; daher können sich keinerlei ständige Wasserläufe bilden. Dieser Zustand wird ausgedrückt durch folgende Formel Pencks:

$$N - V = F < 0$$

3. Im nivalen Klima endlich sind die vorwiegend festen Niederschläge (Schnee [S]) erheblicher, als daß sie durch Ablation [A] fortgeschafft werden könnten; infolgedessen muß der Abtransport derselben durch Gletscher (G) übernommen werden:

$$S - A = G > 0$$

Jedem dieser Klimareiche sind besondere charakteristische Bodenformen eigen; insbesondere stehen im nivalen und ariden Klima physikalische Verwitterungsvorgänge mehr im Vordergrund, während das humide Klima gerade umgekehrt für die chemische Verwitterung in ihren verschiedenen Formen die günstigsten Voraussetzungen schafft, so daß daneben die physikalische Verwitterung nicht mehr unmittelbar in den Vordergrund treten kann.

Von den zahlreichen Faktoren, die das Klima eines Ortes oder eines Gebietes bedingen⁴⁾, sind, wie Lang⁵⁾ mehrfach hervorhebt, diejenigen der Temperatur, der Niederschläge und der Verdunstung von ausschlaggebendem Einfluß; und zwar sind es nicht die absoluten Daten, die hier für die Verwitterung den Ausschlag geben, sondern das relative Verhältnis der einzelnen Faktoren zu einander: bei niederen Temperaturen genügen relativ geringe

¹⁾ R. Lang, z. B. Internat. Mitt. f. Bodenk. 1915, Bd. 5, S. 312—346. Verwitterung und Bodenbildung, Stuttgart 1920. Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, dort weitere Literatur.

²⁾ H. F. L. Harrassowitz, Geol. Rundsch. 1917, Bd. 7, S. 193—248.

³⁾ A. Penck, Sitzber. preuß. Akad. Wiss. Berlin 1910, I, S. 240 ff.

⁴⁾ J. Hann, Lehrbuch d. Meteorologie. Leipzig 1915. S. 629 ff.

⁵⁾ R. Lang, z. B. Verwitterung und Bodenbildung. 1920, S. 11 ff.

Niederschläge, um den Boden feucht zu erhalten, während bei höherer Temperatur, z. B. in den Tropen sehr viel größere Niederschläge nötig sind, um denselben Effekt zu erzielen, denn im ersten Falle kann wegen der geringen Luft- und Bodentemperatur sehr viel weniger aus den atmosphärischen Niederschlägen stammendes Wasser wieder verdunsten als im tropischen Gebiet.

Lang¹⁾ hat das Verhältnis zwischen Feuchtigkeit und Durchschnittstemperatur von zahlreichen Orten der Erde berechnet und gefunden, daß in den so errechneten Zahlen überall eine recht auffällige Konstanz der Werte erkennbar ist. Er bezeichnet diese Werte als Regenfaktoren. Dieser Langsche Regenfaktor gibt also an, wie viel Millimeter Regenhöhe im Durchschnitt auf je 1° Temperaturzunahme entfallen. So bildet sich z. B. Schwarzerde:

bei Kasan bei 3° C Durchschnittstemperatur und 400—500 mm Niederschlägen,

in Württemberg bei ca. 6° C Durchschnittstemperatur und 1000—1100 mm Niederschlägen,

in Niederländisch Indien bei 12° C Durchschnittstemperatur und 1800 mm Niederschlägen,

in Niederländisch Indien bei 20° C Durchschnittstemperatur und 3500 bis 4000 mm Niederschlägen.

Daraus ergeben sich folgende Regenfaktoren:

Für Kasan 133—167 mm (vermutlich zu niedrig).

Für Württemberg 167—183 mm.

Für Penandjaan 150 mm.

Für Tjoeroeb 175—200 mm.

Auf die Beziehungen einzelner Bodentypen zu den für sie bezeichnenden Regenfaktoren werden wir weiter unten eingehen.

Temperatur, Niederschläge und Verdunstung bestimmen auch das Ausmaß und die Art der Vegetation, die an irgend einem Ort der Erde vorhanden ist, und damit nimmt also die Vegetation z. B. die Stellung eines sekundären Verwitterungsfaktors ein, obwohl auch sie von sehr wesentlicher Bedeutung für die Zersetzung der Gesteine ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen hat Köppen²⁾ fünf Klimatypen unterschieden, die er wieder in elf Klimagruppen einteilte. Seine Klassifikation ist nicht derart scharf und einschneidend, wie die von A. Penck, läßt sich aber für die in der Bodenkunde versuchte Einteilung der Bodentypen gut verwenden.

Je höher die Niederschläge sind, um so intensiver ist bei gleichbleibender Temperatur die Zersetzung der Gesteine; sie reicht aber dann häufig in um

¹⁾ R. Lang, Internat. Mitt. f. Bodenk. 1915, Bd. 5, S. 325—326.

²⁾ W. Köppen, Petermanns Mitt. 1918, S. 193.

so geringere Tiefe, weil vielfach auch mit der Höhe der Niederschläge der Grundwasserspiegel anzusteigen pflegt, und die Verwitterung macht ja in der Nähe des Grundwasserspiegels halt. In Gebieten, in denen die Niederschläge an bestimmte, begrenzte Jahreszeiten gebunden sind, in denen also Trockenzeit und Regenzeit während des Jahres abwechseln, schwankt natürlich auch der Grundwasserspiegel mit der Jahreszeit — oft um einige Meter — und dann pflegt die über dem Grundwasserstand während der Regenzeit liegende Zone intensiver zersetzt zu sein, als die tieferliegenden, die nur während eines Teiles des Jahres dem Einfluß des Sickerwassers ausgesetzt ist.

Ganßen¹⁾ wies darauf hin, daß das gleiche Luftklima auf verschiedene Bodenarten verschieden einwirken kann. Ein Boden mit geringem Wasserfassungsvermögen, also z. B. ein Tonboden, kann Anzeichen humider Verwitterung zeigen, während ein daneben liegender tiefgründiger Boden mit großem Wasserfassungsvermögen bei gleichem Luftklima aride Verwitterungsbedingungen aufweist; das gilt ganz besonders für den Löß, der sehr porös und imstande ist, große Niederschlagsmengen schwammartig in sich aufzusaugen, festzuhalten und an Ort und Stelle wieder verdunsten zu lassen.

Von sehr wesentlichem Einfluß auf die Intensität der chemischen Verwitterung ist bei relativ gleicher Befeuchtung auch die Temperatur. Nach Ramann²⁾ beträgt bei einer mittleren Jahrestemperatur von etwa 30° die Intensität der Verwitterung etwa das zwanzigfache der Zersetzung in arktischen Böden, die während der wenigen Sommermonate unter einer mittleren Temperatur von 10° stehen, während in einem erheblichen Abschnitt des Jahres die Temperatur unter den Gefrierpunkt sinkt und damit jede chemische Einwirkung aufgehoben ist.

Der Grund dafür ist, daß, wie oben dargelegt (S. 261) sowohl die Lösefähigkeit des Wassers für Karbonate, Sulfate, Chloride usw., ebenso wie seine elektrolytische Spaltung in H⁺- und OH⁻-Ionen mit der Temperatur erheblich zunimmt.

Noch eine andere Beziehung zwischen Klima und Boden ist zu erwähnen. Im allgemeinen ist zu beobachten, daß die für wärmere Klimate typischen Bodenformen auf Kalksteinen am weitesten in die gemäßigten Zonen vordringen, während auf Sandböden die für kaltes Klima bezeichnenden am weitesten in relativ wärmere Gebiete reichen.

Die Gründe dafür sind wohl in der Mehrzahl der Fälle die, daß Kalk im Boden etwa entstehende Säuren neutralisiert, so daß die Bodenlösungen sehr viel mehr Neigung zu neutraler bis basischer Reaktion zeigen, d. h. im Verwitterungsboden werden vorhandene Silikate leichter zersetzt und eine Fortführung der Kieselsäure wird eher ermöglicht.

¹⁾ R. Ganßen (Gans), Mitt. Labor. Preuß. Geol. Land. 1922, H. 4, S. 24, 29, 39.

²⁾ E. Ramann, Bodenbildung und Bodeneinteilung, Berlin, 1918, S. 9.

Sandböden dagegen sind häufig arm an zersetzlichen Silikaten, also sind auch die in ihnen wandernden Bodenlösungen arm an Elektrolyten; es werden also leicht Verhältnisse geschaffen, wie sie für Böden des kalten Klimas typisch sind; dort kann ja das kalte Wasser durch seine geringe Dissoziation und verminderte Lösefähigkeit nicht energisch auf die Gesteine einwirken, die Bodenlösungen bleiben also aus diesem Grunde elektrolytarm. Es können sich daher auf solchen Böden bei der Zersetzung von Pflanzensubstanzen Humussole bilden, die ihrerseits eigenartige Zersetzungsbedingungen schaffen (Ortstein S. 329).

Klimatische Bodenzonen.

Den oben erwähnten drei Klimatypen A. Pencks entsprechen sehr verschiedene Bodenarten, deren Produkte aber stets die beiden grundlegenden Richtungen der Verwitterung erkennen lassen: tonige Verwitterung und lateritische Verwitterung.

Im folgenden sollen die für die wesentlichen Klimaten charakteristischen Bodenbildungen nur ganz kurz angedeutet werden, ohne daß es im Rahmen dieses Buches möglich wäre, in eine nähere Diskussion über Bodenbildung und Bodeneinteilung einzugehen. Es muß auf die sehr umfangreiche Literatur verwiesen werden¹⁾.

Verwitterung im ariden Klima.

Die ariden, besonders die extrem ariden Gebiete erhalten ihr besonderes Gepräge durch das mehr oder weniger völlige Fehlen von Pflanzenwuchs, durch das die Gesteine ohne jeden Schutz an die Oberfläche treten und den Atmosphärrillen ohne jeden Schutz preisgegeben werden.

Neuere Untersuchungen, mit denen hier besonders die von E. Kaiser²⁾

¹⁾ E. Ramann, *Bodenkunde*, 3. Aufl. 1911.

E. Ramann, *Bodenbildung und Bodeneinteilung*, Berlin, 1918.

K. Glinka, *Die Typen der Bodenbildung*, Berlin 1914.

R. Lang, Versuch einer exakten Klassifikation der Böden in klimatischer und geologischer Hinsicht. *Intern. Mitt. Bodenkunde*, 1915, Bd. 5.

R. Lang, *Verwitterung und Bodenbildung als Einführung in die Bodenkunde*, Stuttgart 1920.

Puchner, *Bodenkunde*, Stuttgart 1922.

G. Wiegner, *Boden und Bodenbildung*, Dresden und Leipzig, 3. Aufl. 1924.

P. Ehrenberg, *Die Bodenkolloide*, 3. Aufl., Dresden und Leipzig 1921.

Merrill, *Rocks, Rock weathering and soils*, New-York, 1907, 2. Aufl.

Hilgard, *Soils*, New York 1914.

H. F. L. Harrossowitz (Meyer), *Geol. Rdsch.* 1917, Bd. 7, S. 193–248; *Oberhess. Ges. Nat.- u. Heilk.* 1916–19, Bd. 7, S. 212–232.

²⁾ E. Kaiser, *Zeitschr. Krist.* 1923, Bd. 58, *Die Diamantenwüste* 1923.

und die von Blanck und Passarge¹⁾ hervorgehoben seien, haben gezeigt, daß im extrem ariden Klima, das nach Lang durch den Regenfaktor 0—20 bezeichnet ist, also besonders in den Wüstengebieten, ausschließlich tonige Verwitterungsprodukte zustande kommen, die sogar bis zur Bildung kaolinähnlicher Rückstände gehen können. Die früher verbreitete Annahme, daß in diesen Gebieten ausschließlich physikalische Verwitterung herrsche, hat sich als durchaus unrichtig herausgestellt, wenn sie auch dem Auge zunächst mehr auffällt.

Ebenso ist die im Anschluß an Hilgards Untersuchungen (vgl. S. 350) von Ganßen²⁾ aufgestellte theoretische Forderung nicht erfüllt, daß die in tropischen Wüstengebieten entstehenden Verwitterungssilikate ganz vorwiegend „zeolithähnliche“, salzsäurelösliche sein müssen. Im Gegenteil zeigen die Analysen einen sehr wesentlichen Anteil kaolinähnlicher Silikate in den Verwitterungsprodukten.

Ein Charakteristikum der ariden Verwitterung ist das, daß die durch Hydrolysewirkung gelösten Salze im allgemeinen nicht mit dem Grundwasser fortwandern, sondern daß sie zum großen Teil erhalten bleiben und mit dem Grund- und Sickerwasser konzentrierte Laugen bilden, die z. T. erhebliche zersetzende Wirkungen auf das Nebengestein ausüben können. In Trockenzeiten steigen sie mit dem Grundwasser zur Oberfläche empor und scheiden sich aus übersättigten Lösungen in Form von Krusten ab. Und zwar handelt es sich bei diesen Salzen um Chloride, Sulfate und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien, daneben um reichliche Mengen von Kieselsäure, wie die Verkieselungen und Einkieselungen in Wüstengebieten zeigen. Unter den leichtlöslichen Salzen stehen an Häufigkeit die des Natriums: Kochsalz (NaCl), Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) und Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) oben an; von den schwerlöslichen sind besonders kohlen-saurer Kalk (CaCO_3) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) verbreitet, entsprechend der Beteiligung der Metalle am Aufbau der Gesteine³⁾.

Bei gelegentlichen Regengüssen werden die Salze gelöst und in Einsenkungen der Oberfläche zusammengespült und es entstehen „Salzpfannen“.

Wegen des hohen Gehaltes an basisch reagierenden Salzen, besonders Alkalikarbonaten, ist die Löslichkeit der Kieselsäure groß. Andererseits bewirkt die hohe Konzentration an geeigneten Elektrolyten ihre baldige Ausflockung an geeigneten Stellen.

Auf chemische Verwitterungsvorgänge sind auch die „Schutzrinden“

¹⁾ E. Blanck u. S. Passarge, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste. Hamburg 1925. Zahlr. Literatur.

²⁾ R. Ganßen, Mitt. Labor. Preuß. Geol. Land. 1922, H. 4.

³⁾ Über Analysen von Wüstensalzen vgl. z. B. K. Futterer, Geogr. Zeitschr. 1902, S. 249—266, 323—339; G. Schweinfurt, Zeitschr. Ges. Erdk. Berlin 1898, Bd. 33, S. 25. — ferner Blanck u. Passarge, a. a. O.

zurückzuführen, die in vielen Wüstengebieten die einzelnen Gesteinsbrocken auf der Oberfläche überziehen. Sie bestehen vorwiegend aus Kieselsäure und Eisenoxiden, stellen also eine Art von Verkieselung an der Oberfläche der Gesteine dar. Man nimmt wohl mit Recht an, daß derartige Gebilde dadurch zustande kommen, daß der in der Wüste gegen Morgen fallende Tau in die Gesteinsbrocken eindringt und in ihrem Innern Zersetzungserscheinungen veranlaßt; bei der Insolation während des Tages wandern die mit Verwitterungssalzen beladenen Lösungen wieder nach außen und scheiden die unlöslichen Bestandteile auf der Oberfläche ab, während die löslichen Salze bei Gelegenheit weggelöst werden. Auf diese Weise bildet sich auf der Oberfläche allmählich eine harte, meist dunkle und mehr oder weniger glatte Rinde¹⁾, die meist äußerst dünn ist.

Außer der Bildung dieser „Schuttrinde“ findet unter dem Einfluß der Insolation häufig eine Wanderung von Kieselsäure usw. derart nach außen statt, daß im äußeren Teil der Gesteinsblöcke eine Art von Verkieselung, eine widerstandsfähige Verfestigung in einer mehr oder weniger mächtigen Rindenzone erreicht wird, die den weiteren Verwitterungseinflüssen sehr nachhaltig widersteht; diese Stoffe sind natürlich aus der Kernpartie des Blockes ausgelaugt.

Aber während die Trockenheit an der Oberfläche nur relativ geringe chemische Zersetzung der Gesteine zuläßt, bewirkt die Feuchtigkeit im Untergrund und an schattigen Stellen langsame aber erhebliche chemische Verwitterung, und Felsblöcke, die an der Oberfläche eine verhärtete Schuttrinde tragen, können an ihrer Unterseite, die der Insolation entzogen ist, völlig verwittert sein, so daß unter Umständen nur die verhärtete äußere Schale übrig bleibt, ein Vorgang, den man als „Kernverwitterung“ bezeichnet.

Die Gründe, die in Wüstengebieten zur Ausbildung ausgesprochen toniger Verwitterung führen, sind wahrscheinlich z. T. andere, wie die, die im humiden Klima denselben Erfolg erzielen. Insbesondere sind es wohl die hohen Elektrolytkonzentrationen der Bodenlösungen, die trotz vorwiegend alkalischer Wirkung nicht eine zur Bildung freier Tonerde genügende Abfuhr von Kieselsäure zulassen, sondern eine Ausfällung eines wesentlichen Teiles derselben an ihrem primären Lagerplatz veranlassen. Denn die Art und Menge der in Wüstensalzen auftretenden Sulfate und Chloride scheint nicht geeignet, im Boden eine saure Reaktion zuzulassen, die geeignet wäre, im Sinne der von R. Schwarz (vgl. S. 312) angenommenen Reaktionsbedingungen zu wirken und durch Humuszersetzung entstehende Kohlensäure ist nicht vorhanden. Ferner dürfte bei der meist hohen Konzentration der Lösungen und der meist relativ hohen Bodentemperatur die Kieselsäure

¹⁾ Vgl. G. Linck, Jena'sche Zeitschr. f. Naturw. 1901, Bd. 35, S. 329.

E. Blanck u. S. Passarge, a. a. O., S. 54–57. Dort Literatur.

stets sehr schnell in den kolloiden Zustand übergehen und neben rein chemischen auch kolloid chemische Reaktionen mit der vorhandenen Tonerde eingehen.

Nach den relativ wenigen vorliegenden eingehenden Untersuchungen scheint es, als ob in den Wüstenböden trotz gewisser äußerer Verschiedenheiten in Beziehung auf die chemische Verwitterung eine auffällige Einförmigkeit herrscht. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob in allen Wüstengebieten die Verwitterungsvorgänge mit der rein tonigen Verwitterung abschließen, oder ob es auch unter Umständen zur Bildung freier Tonerde in wesentlichen Mengen kommen kann, wie es in den Böden der semiariden Gebiete z. T. der Fall ist.

Die Verwitterung im humiden Klima

ist durch die größte Mannigfaltigkeit der entstehenden Bodentypen gekennzeichnet. Je nach den klimatischen Bedingungen kann rein tonige Verwitterung vorherrschen, oder es kann zur Abscheidung von freier Tonerde kommen.

Die außerordentliche Vielfältigkeit der durch humides Klima bedingten Böden ist begründet durch die große Verschiedenheit der hierher gehörenden Klimatypen. Schon die von Lang auf Grund der von ihm errechneten Regenfaktoren (vgl. S. 358) versuchte Einteilung gibt einen annähernden Überblick über die Möglichkeit der Variationen:

Regenfaktor	40— 60 = Steppen und Savannen,
„	60—100 = Lichtwälder,
„	100—160 = Hochwälder,
„	> 160 = Heiden und Tundren.

Wenn man bedenkt, daß diese Regenfaktoren — wenigstens bedingt — auf so verschiedene Klimaten anzuwenden sind, wie sie zwischen den Polarkreisen und dem Äquator möglich sind, so ergibt sich schon hieraus der außerordentliche Wechsel.

Ursprünglich mineralogisch und chemisch völlig gleichartig zusammengesetzte Gesteine können unter so verschiedenen klimatischen Bedingungen zu vollkommen unähnlichen Verwitterungsböden zersetzt werden, das gleiche Gestein kann entweder einen ausgesprochenen Ton oder einen Laterit liefern, oder ein Zwischenprodukt, nämlich einen Boden, in dem Aluminiumkieselsäurekomplexe neben Tonerdehydroxydkomplexen in sehr wechselndem Verhältnis liegen. Vielfach z. B. bei gewissen Roterden scheint die Zeitdauer der Einwirkung der Verwitterung eine maßgebende Rolle zu spielen, so daß also solche Böden z. T. in der Entwicklung zum lateritischen Endprodukt begriffen zu sein scheinen.

Neben der Ausbildung der Tonerde-Kieselsäure- und Tonerdehydroxyd-

komplexe spielt das durch klimatische Einflüsse bedingte Verhalten der in den Boden gelangenden Humusstoffe und des Eisens eine Rolle und auf Grund der sich daraus ergebenden mannigfaltigen Wechselwirkungen sind in der Bodenkunde zahlreiche Versuche zur Einteilung der Boden unternommen worden.

Für unsere Zwecke wollen wir nur einen interessanten Versuch von Lang¹⁾ erwähnen, mit dem er bezweckt, die verschiedenen Typen der Verwitterungsboden auf wenige Grundformen zurückzuführen.

Er unterscheidet nämlich Gelberdeverwitterung, Roterdeverwitterung, Lateritverwitterung, denen er die „Solverwitterung“ (Ortsteinbildung) gegenüberstellt.

Der färbende Bestandteil der drei ersten Gruppen ist das durch Verwitterung frei gewordene Eisen, das entweder in Form des Brauneisens oder in der wasserärmeren Form auftritt, die dem Goethit entspricht.

Die Gelberden können entweder in rein gelber Form auftreten, dann sind sie frei oder arm an Humusbestandteilen und in dieser Form sind sie z. B. aus Südfrankreich bekannt. Im allgemeinen aber sind in ihnen Humussubstanzen mehr oder weniger reichlich vorhanden und dann machen sich diese durch ihre dunkle Färbung bemerkbar; man kann je nach der Humusmenge Braunerden und Schwarzerden unterscheiden. Braunerden sind solche, in denen die Eisenfarbe durch eine relativ geringe Menge Humus in ein unreines schmutziges Braun verändert ist; derartige Böden sind z. B. in Mittel- und Westeuropa sehr verbreitet, aber auch aus den Tropen bekannt. Schwarzerden sind humusreiche Böden des gleichen Verwitterungstyps, in denen nach Ramanns Definition der Humus mit dem Mineralboden innig gemischt und durch mechanische Mittel nicht davon trennbar ist; die schwarze Farbe des Humus übertönt eine etwa vorhandene Eisenfarbe vollständig. Zu den Schwarzerden gehören sehr bezeichnende Böden Osteuropas, die die Russen mit dem Namen Tschernosem (= Schwarzerde)²⁾ bezeichnet haben. Auch in Mitteldeutschland kommen sie auf Löß in der Magdeburger Börde vor.

Sämtliche Formen der Gelberde sind typische Vertreter der rein tonigen Verwitterung.

Die Roterden sind zunächst dadurch gekennzeichnet, daß das färbende Eisenoxyd wasserarm und daher rot ist und daß diese Farbe durch Humusmangel meist scharf hervortritt. Diese Rotfärbung des Eisens setzt bestimmte klimatische Bedingungen voraus, insbesondere anscheinend subtropische bis tropische Temperaturen, wenigstens während eines Teiles des Jahres, und geringe Niederschläge, also vorwiegend Bedingungen, die auch eine schnelle Zerstörung der sich ansammelnden Pflanzenreste auf der Erdoberfläche bedingen, unter denen also eine Humusbildung verhindert wird.

¹⁾ R. Lang, Die Verwitterung. Fortschr. d. Min. 1922, Bd. 7, S. 175—244.

²⁾ P. Glinka, Typen der Bodenbildung, Berlin 1914, S. 39 u. 102.

Im streng ariden Klima aber bilden sich rote Böden nicht, und das Eisen kann als Brauneisen oder als Roteisen vorhanden sein, ohne daß es als Färbemittel des gesamten Verwitterungsbodens auftritt; es fehlt die dazu erforderliche Feuchtigkeitsmenge. Die Wüstenböden sind also im allgemeinen durch Eisen nicht gefärbt. Völlig geklärt sind die Gründe noch nicht.

Die Roterden, die auf Kalkgebieten am weitesten in die gemäßigten Zonen vordringen, umfassen eine sehr große Reihe von Bodenformen, die größtenteils durch einen — allerdings sehr wechselnden — Gehalt an freier Tonerde ausgezeichnet sind; das tritt an den von Lang (in Fortschr. d. Min. 1925, S. 215—225) zusammengestellten Analysenreihen sehr schön hervor, die er nach abnehmendem Kieselsäuregehalt geordnet hat. Lang fand, daß „allgemein einer Abnahme von 15% SiO_2 eine durchschnittliche Zunahme von 10% Al_2O_3 in der Analyse entspricht“. Die Zusammenstellung spricht auch für unsere Auffassung von der Lateritbildung, nämlich daß der Laterit allmählich durch sehr lange Einwirkung der Atmosphärien im warmen Klima auf Produkte der tonigen Verwitterung entstehen kann.

Allerdings dürfte die Ansicht von Lang (a. a. O. S. 217), „daß es unrichtig ist, bestimmte Molekularverhältnisse des Tonerde-Kieselsäureanteils für diese Böden festlegen zu wollen“, wohl den Tatsachen nicht entsprechen. Wie wir oben bei Besprechung der beiden Hauptverwitterungsrichtungen gezeigt haben, handelt es sich keineswegs im wesentlichen um Produkte von Kolloidreaktionen, also mehr oder weniger physikalische Gemenge, sondern größtenteils um chemische Reaktionen und es ist wohl möglich, den in jedem Boden vorhandenen Anteil an freier Tonerde und an Verwitterungssilikaten zu berechnen.

Die Lateritverwitterung endlich ist oben bereits dargelegt worden. Ebenso wie die Ortsteinbildung, die Lang als Solverwitterung bezeichnet.

Die extrem humiden Böden, also solche, die ungefähr durch den Regenfaktor > 160 gekennzeichnet werden, sind dadurch gekennzeichnet, daß die in sie eindringenden Feuchtigkeitsmengen so groß sind, daß alle durch Hydrolysewirkung gebildeten Elektrolyte sofort in großer Verdünnung ausgewaschen werden; die Böden werden dadurch nährstoffarm. Die sich auf ihnen ansammelnden Pflanzenreste werden zu Humuskolloiden zersetzt, die ungehindert in den Boden eindringen, weil sie infolge Elektrolytmange nicht koaguliert werden können. Die durch Verwitterung freiwerdenden Stoffe werden teils als Karbonate weggeführt, teils durch die schützende Eigenschaft des Humus als Sole in Lösung gehalten. Dadurch entstehen ausgebleichte Böden, Bleicherden, deren Farben durch die Entziehung des sonst färbenden Eisens bedingt wird. Die Einzelheiten sind oben bei der Ortsteinbildung (S. 329) besprochen.

Nivales Klima.

Bei ständig niedriger Temperatur, also im kalten Klima bleibt die Dissoziation des Wassers gering, ebenso wie sein Lösungsvermögen, während seine innere Reibung erheblich ist. Es ist also nicht nur die rein lösende Wirkung des Wassers gering, sondern auch seine für die Zersetzung der Silikate so wichtige Hydrolysenwirkung. Die Fähigkeit, aus den Gesteinen lösliche Salze abzuspalten wird also mit sinkender Temperatur wesentlich vermindert, verlangsamt, schließlich fast gleich Null; die durch Verwitterungsprozesse gebildeten Lösungen erreichen nur einen sehr geringen Grad der Konzentration und damit weiterer chemischer Wirksamkeit für die Zersetzung der Gesteine.

Je kälter also das Klima, in um so geringerem Ausmaße wird die Oberfläche der Gesteine chemischer Verwitterung unterworfen, um so mehr müssen die physikalischen Verwitterungsprozesse in den Vordergrund treten. Die Möglichkeit der Bildung von Verwitterungskolloiden im Boden wird vermindert, bereits gebildete kolloide Körper können durch Frost zerstört werden; damit müssen auch die Adsorptionsercheinungen in den Hintergrund treten.

In Gebieten, in denen überhaupt noch geringer Pflanzenwuchs vorhanden ist, werden die Humusstoffe, die bei seiner langsamen Zersetzung entstehen, durch die geringen im Boden vorhandenen Elektrolytmengen nicht koaguliert, der Humus bleibt beweglich und reagiert durch die bei seiner Zersetzung entstehende Kohlensäure sauer.

Mit den chemischen Verwitterungsvorgängen in hohen Breiten hat sich in letzter Zeit besonders eingehend E. Blanck¹⁾ beschäftigt. Er hat eine Reihe von Bodenproben von Spitzbergen untersucht und an ihnen chemische Verwitterungsercheinungen nachgewiesen, wenngleich er in keinem Falle neben dem Verwitterungsboden das frische Gestein zu untersuchen Gelegenheit hatte.

So fand er in einer Bodenprobe einen größeren Sandsteinbrocken, der im Innern noch völlig frisch war; aber er zeigte eine deutliche gelbbraune Verwitterungsrinde von einigen Millimetern Stärke.

Der Verwitterungsgrus eines Granits von der Magdala-Bay, der allerdings etwas Rohhumus führte, wies auf den Oberflächen aller kleinen Gesteinsstückchen eine feine dunkelrotbraune Rinde auf, während das Innere der Steinchen frisch war. Blanck nimmt an, daß dieser an die Schutzrinde der Wüste etwas erinnernde Überzug durch den Eisengehalt des Gesteins bedingt ist, daß also in der äußeren Rinde Zersetzungsvorgänge statthaben. Die zwischen den größeren Körnern liegende Feinerde war durch den Rohhumus braun gefärbt und reagierte sauer.

¹⁾ E. Blanck, Chemie der Erde, Bd. 1, 1919, S. 421—476.

Die Analyse des Feinbodens ergab das folgende:

	Gesamtanalyse	Salzsäure- auszug	HCl-Löslichkeit in Proz. jedes Bestandteils
SiO ₂	70,13	0,16	0,23
Al ₂ O ₃	16,33	1,50	9,2
Fe ₂ O ₃	3,75	2,70	72,0
CaO	0,90	0,17	18,9
MgO	1,13	0,43	38,1
P ₂ O ₅ }		0,28	} 4,4
K ₂ O } aus Differenz . .	2,50	0,10	
Na ₂ O }		0,01	
Glühverlust	5,26	5,26	
Unlöslich in HCl	—	89,39	
	100,00	100,00	

Da Blanck keinen frischen Granit des Fundortes zur Verfügung hat, so sucht er sich zu helfen, indem er drei ähnlich zusammengesetzte frische deutsche Granite sowie deren Salzsäureauszüge untersucht und ebenfalls den Prozentsatz der Salzsäurelöslichkeit jedes einzelnen Bestandteils berechnet. Der Vergleich zeigt ihm, „daß die Löslichkeit der Tonerde in HCl etwas, und die des Kalkes nicht unbeträchtlich erhöht erscheint“. Er weist aber darauf hin, daß der leicht lösliche Anteil des Gesteins schon z. T. weggeführt sein muß, falls eine chemische Verwitterung stattgefunden hat. Unter diesem Gesichtspunkt ist die gegenüber den frischen Granitproben erhöhte Löslichkeit der Tonerde von Bedeutung, weil sie nach Blanck auf stattgefundenen chemischen Angriff direkt hindeutet. Mehr in dieser Richtung auszusagen, erscheint untunlich“. Aber das Molekularverhältnis Al₂O₃:SiO₂, das sich wie 1:3,21 verhält, und das er bei Berechnung der Zusammensetzung des sog. Verwitterungssilikats nach der Methode van Bemmelen erhält, ergibt „ein Verhältnis, wie es für Verwitterungsböden mittlerer Breiten humider Gegenden als das herrschende angenommen wird.

Die übrigen von Blanck untersuchten Bodenproben waren nicht in gleichem Maße geeignet, Schlüsse auf chemische Verwitterungsvorgänge zuzulassen.

Jedenfalls zeigen diese interessanten Untersuchungen im Verein mit den Beobachtungen Högboms¹⁾, daß auch in Gebieten, in denen das Temperaturmittel während neun Monaten im Jahre unter Null liegt, eine wenn auch geringe chemische Verwitterung statthaben kann. Interessant wäre in dieser Hinsicht auch eine genaue Kenntnis der Böden Westgrönlands.

¹⁾ B. Högbom, Bull. Geol. Inst. Upsala, 1912, Bd. 11, S. 279; 1914, Bd. 12, S. 257—390.

Wie außerordentlich langsam aber die Gesteine in den kalten Zonen chemisch angegriffen werden, zeigen die bekannten Erscheinungen, daß z. B. in Nordschweden und Finnland leicht zersetzliche Gesteine wie Schwefelkies an der Oberfläche der Moränenlandschaft als Geschiebe seit wahrscheinlich vielen Jahrtausenden liegen und nur mit einer geringen Zersetzungsrinde von Brauneisen überzogen sind.

Immerhin zeigen die hier mitgeteilten kurzen Ausführungen, daß „trotz der als rein physikalisch zu betrachtenden Aufbereitungsweise der Böden der Polarwelt . . . doch wohl der chemischen Verwitterung eine größere Anteilnahme an der Ausbildung der Bodenformen zuzuerkennen ist, als man dies bisher als zutreffend annehmen zu müssen geglaubt hat“¹⁾. Weiterhin aber scheint aus den Untersuchungen von Blanck hervorzugehen, daß überall da, wo dem Boden Vegetation ganz oder so gut wie ganz fehlt, rein hydrolytische Verwitterungsvorgänge wenigstens in den Andeutungen vorhanden sind; während die Bodenanalysen aus der Advent Bay²⁾ zu zeigen scheinen, daß bei Gegenwart von Humusstoffen mehr tonige Verwitterungsprodukte sich zu bilden scheinen.

Verwitterungsvorgänge an Erzmineralien.

Die bisherigen Erörterungen beziehen sich im wesentlichen auf die Verwitterung von Silikaten, die entweder als selbständige Gesteine an der Erdoberfläche auftreten, oder die als Verunreinigung in löslichen Gesteinen (Kalk, Dolomit) vorhanden waren und bei deren Lösung als Rückstand bleiben.

Gänzlich anders verhalten sich die meisten Sulfide, gelegentlich Oxyde und Karbonate der Schwermetalle, die sog. Erze, die an manchen Stellen in der Erdrinde in größeren Mengen konzentriert sind.

Obwohl den an diesen Gesteinen auftretenden Verwitterungsvorgängen niemals regionale Bedeutung zukommt, sondern nur eine lokale, so sind die dabei verlaufenden Prozesse doch von so hohem und zum großen Teil praktischem Interesse, daß sie hier kurz erwähnt werden müssen³⁾.

Insbesondere sind es die Sulfide gewisser Schwermetalle, die auffallende Verwitterungserscheinungen erkennen lassen; manche Sulfide, die in den Silikatgesteinen häufig als Übergemengteile auftreten, fallen der Verwitterung leichter anheim als ein Teil der Silikate; sie bilden dann freie Schwefel-

¹⁾ E. Blanck, a. a. O., S. 468.

²⁾ E. Blanck, a. a. O., S. 460—468.

³⁾ Eine ausgezeichnete Zusammenstellung gibt

W. H. Emmons, Enrichment of Ore deposits U. S. Geol. Surv. 1917. Bull. 625. Mit ausgezeichnete Literaturangabe, hauptsächlich der amerikan. Literatur.

H. Schneiderhöhn, Fortschritte der Mineralogie 1924, Bd. 9, S. 67—160. Das umfangreiche Literaturverzeichnis bringt auch die deutsche Literatur ausführlich.

säure und beschleunigen dadurch die Zersetzung des Gesteines; bei den Kupfer-, Silber- und Golderzen finden höchst charakteristische Verschiebungen des Metallgehaltes innerhalb des sulfidhaltigen Gesteins, des „Erzkörpers“ bei der Verwitterung statt. Manche Schwermetallsulfide verwittern ziemlich schwer und bilden z. T. schließlich Verbindungen, die gegen die Verwitterungseinflüsse beständig und für die Zersetzung anderer Gesteine mehr oder weniger indifferent sind. Manche Metalle wandern bei der Verwitterung leicht, andere zeigen sich träge und bleiben möglichst am Ort ihrer Bildung. Gelegentlich können sich bauwürdige Lagerstätten bilden erst durch Konzentration des Metallgehaltes bei der Verwitterung.

Oxyde und Karbonate können bei der Verwitterung natürlich keine freien starken Säuren liefern, aber auch von ihnen zeigen einige ein interessantes Verhalten bei der Verwitterung.

Es können hier natürlich nicht die Verwitterungsvorgänge bei allen durch Abscheidungen aus magmatischen Lösungen gebildeten Erzen einzeln besprochen werden, sondern wir beschränken uns auf einige besonders wichtige und besonders charakteristische Beispiele.

Zunächst sollen die Sulfide betrachtet werden.

Bei einigen von ihnen finden wir über dem Grundwasserspiegel, der Oberfläche am nächsten eine mehr oder weniger ausgeprägte Auslaugungs- oder „Oxydationszone“ unter der eine „Zementations“- oder Anreicherungszone folgt, die ungefähr am Grundwasserspiegel abschließt; unter demselben folgt in der Tiefe die primäre Zone, in der das unveränderte Erz ansteht.

Die wichtigsten sulfidischen Erze werden ungefähr in dieser Reihenfolge von den Atmosphärien angegriffen und in lösliche Bestandteile zersetzt: am leichtesten Markasit, dann folgt Zinkblende, Magnetkies, Schwefelkies, Kupferglanz, Buntkupfer, Kupferkies, Bleiglanz, schließlich Silberglanz.

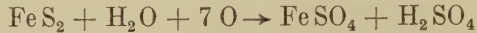
Kupfer.

Die schönsten und bezeichnendsten Beispiele für die Bildung einer ausgesprochenen Oxydations- und Zementationszone über der primären Zone der frischen Erze finden wir bei den Kupfererzen, die zum allergrößten Teil mit Schwefelkies zusammen auftreten; bei ihnen sind auch die sekundären Metallverschiebungen zuerst erkannt worden.

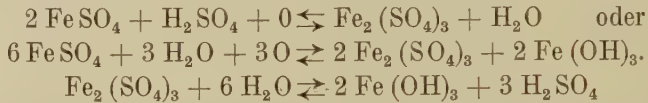
Die wichtigsten primären, d. h. durch aus der Tiefe aufsteigende Lösungen gebildeten Kupfererze sind kupferhaltiger Schwefelkies und kupferhaltiger Magnetkies und Kupferkies, wahrscheinlich unter Umständen auch Kupferglanz, Kupferindig, Buntkupfer und Enargit.

Gelangt nun ein in der Tiefe gebildetes Gestein, das Schwefelkies und solche Sulfide enthält, also z. B. ein Erzgang, durch Erosion an die Erdoberfläche, so beginnen natürlich sofort die in die Tiefe sickern den, mit Sauerstoff und Kohlensäure beladenen Tageswässer ihr Werk der Zersetzung und Um-

lagerung. Der Schwefelkies wird zunächst in Ferrosulfat umgewandelt unter gleichzeitiger Bildung von freier Schwefelsäure:

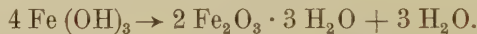


und dieses Ferrosulfat geht sofort in Lösung und oxydiert sich bei Gegenwart von weiterem Luftsauerstoff zu Ferrisulfat; gleichzeitig wird durch Hydrolyse Ferrihydroxyd abgeschieden und das Ferrisulfat hydrolysiert ebenfalls teilweise in freie Säure und Ferrihydroxyd:



Das chemisch sehr aktive Ferrisulfat wirkt wiederum stark zersetzend auf den Schwefelkies und bildet aus ihm von neuem Ferrosulfat und Schwefelsäure.

Dieses Ferrihydroxyd zeigt die beginnende Hydrolyse der Sulfatlösung sofort durch Braunfärbung an; es bildet stets eine kolloide Lösung und wird aus dieser durch die im Wasser stets reichlich vorhandenen Elektrolyte zum größten Teil schnell als Brauneisen abgeschieden



Dies Brauneisen bleibt dann größtenteils ungefähr am Ort seiner Entstehung als unlöslicher Rückstand liegen und erleidet keine weiteren Umsetzungen; es ist unter den Verwitterungsbedingungen stabil und bildet oft ein zelliges kompaktes Erz, das als „Eiserner Hut“ das Ausgehende einer Lagerstätte zu bezeichnen pflegt; nur ein geringer Teil geht mit Schwefelsäure wieder in Ferrisulfat über.

Bestand nun das Erz ausschließlich aus reinem Schwefelkies ohne jede Beimengung von anderem Metall, ein Fall, der übrigens selten vorkommt, so geht die eben beschriebene Zersetzung bis zum Grundwasserspiegel hinab und hört dort auf; dann liegt also über dem Grundwasser eine Brauneisenzone, der typische Eiserner Hut, also die Oxydationszone, unter dem Grundwasserspiegel setzt der frische Schwefelkies, die primäre Zone ein; eine Zementationszone fehlt. Durch die sich bildende Schwefelsäure wird das Nebengestein mehr oder weniger stark zersetzt, das Grundwasser führt in der Umgebung Sulfate¹⁾.

Sind aber Kupfersulfide mit dem Eisensulfid vergesellschaftet, so entsteht neben dem Ferrosulfat gleichzeitig Kupfersulfat, das an der Oxydation und

¹⁾ Im kalten Klima tritt die hydrolytische Spaltung des Ferro- und Ferrisulfates sehr langsam ein; infolge dessen findet hier auch nur geringe Abscheidung von Brauneisen im Ausgehenden statt. Manche Lagerstätten in nordischen Ländern, die durch die Gletscher der Diluvialzeit ihres Eisernen Hutes beraubt wurden, haben seitdem in ihrem Ausgehenden nur geringe Verwitterung ihrer Sulfide erlitten und Schwefelkiesblöcke, die als Geschiebe in die Gletschersedimente der Diluvialzeit gierten, zeigen heute noch eine sehr geringe Verwitterungsrinde.

Hydrolyse des Eisens zunächst keinen Anteil nimmt. Ferner bildet sich bei Gegenwart von reichlicher Kohlensäure im Sickerwasser auch basisches Kupferkarbonat, das sich neben dem Brauneisen als Kupferlasur oder als Malachit abscheidet, als Anzeichen, daß in der Tiefe Kupfererze auftreten. Es scheint aber, daß eine solche Karbonatbildung nicht in allen Fällen stattfindet; denn in der Hutzzone mancher sehr reicher Kupfererzlagerstätten findet sich keine Spur von Kupferkarbonaten oder Oxyden¹⁾.

Das gebildete Kupfersulfat kann sich bei günstiger Gelegenheit durch Verdunsten des Lösungsmittels in Hohlräumen des Erzkörpers im festen Zustande in Form von Tropfsteinen von Kupfervitriol abscheiden.

Der Hauptteil des Kupfersulfats aber wandert gemeinsam mit dem nicht zerfallenen Teil des Ferrisulfates und der entstandenen freien Schwefelsäure auf dem Erzkörper in die Tiefe; er trifft dort natürlich auf frischen Schwefelkies und Kupferkies und die Lösungen beginnen sofort auf diese festen Körper einzuwirken.

Die auf diese Weise zustande kommenden Reaktionen bestehen in der schrittweisen Herauslösung des Eisens aus den Sulfiden und in dem Austausch desselben gegen die äquivalenten Mengen Kupfer aus der Sulfatlösung; ganz ähnlich, wie man Kupfer aus seiner Sulfatlösung durch Eisen ausfällen kann, das dann dafür selbst als Sulfat in Lösung geht. Eisen steht ja auf der negativen, Kupfer auf der positiven Seite der elektrischen Spannungsreihe²⁾.

Wahrscheinlich ist auch der Kupferaustausch gegen Eisen in den Erzen ein rein elektrolytischer Vorgang.

Läßt man auf ein Stück Schwefelkies eine Kupfersulfatlösung längere Zeit einwirken, so bildet sich je nach den Umständen sofort Kupferindig (CuS) oder Kupferglanz (Cu_2S); es geht also das Gesamteisen sofort im Austausch in Lösung; alle in der Natur vorhandenen Zwischenstufen fehlen³⁾; in der Natur läßt sich aber dieser im Laboratorium übliche Vorgang selten nachweisen und zwar besonders in Wüstengebieten, wo die Lösungen auf die Erze in großer Konzentration einwirken infolge der geringen Niederschläge. Im allgemeinen sind die Grundwasserlösungen wohl zu reichlich verdünnt; ferner handelt es sich in der Natur nie um reine Kupfersulfatlösungen, sondern stets um ein Gemenge verschiedener Sulfate; auch die in einer Zeiteinheit in Reaktion tretenden Lösungsmengen sind viel geringer.

Im allgemeinen setzt sich der Schwefelkies zunächst in Kupferkies um und bereits vorhandener Kupferkies geht häufig zunächst in Buntkupfer über.

¹⁾ A. Locke, *Leached outcrops as guides to copper ores*. London 1927.

²⁾ Vgl. W. Nernst, *Theoret. Chemie*. 1926, S. 863.

³⁾ Vgl. besonders E. Zies, E. Allan und H. Merwin, *Econ. Geol.* 1916, S. 408 bis 507.

A. Spencer, *Econ. Geol.* 1913, Bd. 8, S. 625.

Diese Vorgänge werden gewöhnlich veranschaulicht durch die Formeln:



Für diese Umsetzungen ist also noch freier Sauerstoff nötig, der bei der Reaktion verbraucht wird und es entsteht neben freier Schwefelsäure neues Ferrosulfat, das als Reduktionsmittel noch vorhandenen Sauerstoff an sich zu ziehen sucht, um sich zu Ferrisulfat umzusetzen.

Die Umsetzung von Schwefelkies in Kupferkies, also die Ersetzung des ersten Eisenatoms durch Kupfer, geht anscheinend auf allen Lagerstätten und unter allen klimatischen Bedingungen stets sehr vollständig vor sich; irgend welche Übergänge zwischen Schwefelkies und Kupferkies sind nirgends zu beobachten.

Nicht so gleichmäßig geht die Herauslösung der weiteren Eisenanteile vor sich. Die Umwandlung von Kupferkies in Buntkupfer findet selten in großem Umfange statt; meist bildet es nur dünne Adern und Häutchen im Kupferkies, die auf Klüften und Haarspalten sitzen und von nachdringendem Kupferindig aufgefressen werden. Die Zusammensetzung des Buntkupfererzes ist Schwankungen unterworfen; die in der Literatur angegebenen Formeln, die von der üblichen Cu_3FeS_3 über Cu_5FeS_4 ¹⁾ bis zu Cu_9FeS_6 ²⁾ gehen, scheinen darauf hinzudeuten, daß das Buntkupfer scheinbar keine chemisch allzusehr umgrenzte Mineralspezies ist, und daß der Austausch des zweiten Eisenanteiles gegen Kupfer nicht mit der gleichen Gesetzmäßigkeit vor sich geht, wie der des ersten.

Durch Austausch des letzten Eisenanteils gegen Kupfer entsteht aus dem Buntkupfer unmittelbar Kupferindig (CuS). Dies setzt sich unter Verlust von Schwefel oder Aufnahme eines Kupfermoleküls in Kupferglanz um; es kann sich aber auch aus einem Buntkupfererz ohne Zwischenstufe sofort Kupferglanz bilden.

Gelegentlich geht auch Kupferkies direkt in Kupferindig über, ohne die Zwischenstufe des Buntkupfers.

Gelangt Kupferglanz in die Oxydationszone, also unter den Einfluß von Luftsauerstoff, so geht er unter völliger Oxydation des Schwefels in Rotkupfererz oder unter Umständen in Gediegen Kupfer über.

Unter besonders günstigen Umständen kann man also auf der Verwitterungszone einer einzigen Lagerstätte eine lückenlose Reihenfolge beobachten vom ältesten primären Erz zum jüngsten sekundären, von denen jedes folgende Sulfid kupferreicher ist als das vorhergehende:

¹⁾ Cleve, Geol. Fören, Förh. 1875, Bd. 2, S. 276; B. J. Harrington, Amer. Journ. Sci. 1903, IV, Bd. 16, S. 151.

M. Henglein in Doelter, Mineralchemie, 1925, Bd. 4 I, S. 156–160 gibt eine gute Diskussion der Formel.

²⁾ Hintze, Handb. d. Mineralogie. Bd. 1, S. 905.

Schwefelkies	dazu kommen noch in der
Kupferkies	Oxydationszone:
Buntkupfererz	Malachit
Kupferindig	Lasur
Kupferglanz	Kieselkupfer
Rotkupfererz	Chloride und Sulfate.

Diese in der Verwitterungszone von Kupfererzen sich bildenden kupferreichen Sulfide, „Reichsulfide“, wurden von Krusch¹⁾ zuerst erkannt und als „Zementationserze“ bezeichnet.

Von der Zeit, den klimatischen Bedingungen der Verwitterung, von der Art des Nebengesteins und von den im Sickerwasser gelösten Stoffen hängt es ab, wie weit die Anreicherung des Kupfers geht und ob Buntkupfer, Kupferindig oder Kupferglanz in überwiegendem Maße gebildet werden.

Ganz besonders stark wirkt das frisch gebildete Ferrisulfat neben der freien Schwefelsäure lösend auf die Erze ein, hindert aber die Ausscheidung des Kupfers, so lange es unzersetzt anwesend ist. Erst mit zunehmender Tiefe und in entsprechender Menge, wie die Säure und der freie Sauerstoff aufgebraucht wird, beginnt die Abscheidung des Kupfers. Anscheinend wird ein Teil des Kupfers aus dem Sickerwasser unmittelbar als Sulfid abgeschieden; die sekundären Kupfereisensulfide dürften sich hauptsächlich aus Lösungen bilden, die relativ wenig Kupfersulfat und relativ viel Eisensulfat enthalten.

Erze, die in der primären Zone viel Magnetkies oder Zinkblende enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, daß diese bei Einwirkung von freier Schwefelsäure leicht und reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln, während die Erze selbst als Ferrosulfat und Zinksulfat in Lösung gehen. Der also entstandene Schwefelwasserstoff fällt aus einer schwach sauren gemischten Lösung von Kupfer- und Eisensulfat das Kupfer in Form von Kupfersulfid (CuS oder Cu_2S , je nach den äußeren Bedingungen) nicht aber das Eisen; daher haben wir auf solchen Lagerstätten unter der Hutzone eine sehr geringmächtige, aber sehr kupferreiche Zementationszone, die wesentlich aus Kupferindig oder Kupferglanz besteht.

Umgekehrt beobachtet man zuweilen die Umwandlung von reichen Kupfersulfiden der Zementationszone, also vorwiegend Kupferglanz und Kupferindig, in ärmere Sulfide, meist Kupferkies; das kann man häufig in Anschliffen im Kupferschiefer beobachten, aber auch in anderen Kupferlagerstätten ist diese Erscheinung nicht allzu selten. Young und Moore²⁾ haben experimentell nachgewiesen, daß diese Rückbildung durch Einwir-

¹⁾ P. Krusch, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1906, S. 100—109 und Zeitschr. f. pr. Geol. 1907, S. 129—139.

²⁾ S. Young und N. P. Moore, Econ. Geol. 1916. Bd. 11, S. 574—581.

kung von Ferrosulfat oder frisch gefällttem Ferrosulfid auf die Reichsulfide veranlaßt wird, und daß diese eigenartigen Reaktionen, bei denen Eisen ausgefällt und im Austausch dagegen Kupfer in Lösung genommen wird, in saurer wie alkalischer Lösung vor sich gehen.

Unter besonderen klimatischen Bedingungen (trockenes Klima, sehr tief liegender Grundwasserspiegel) kann die hauptsächliche Ausfällung der durch die Verwitterung löslich gemachten Kupfererze in Form von basischen Karbonaten, Sulfaten (Lasur, Malachit, Brochantit) und Chloriden, auch Silikat und Oxyd vor sich gehen wie auf dem riesigen Erzkörper des Chuquicamata in Nordchile, oder es können sich mit dem aufsteigenden Grundwasser im ariden Klima Kupfererze nahe der Oberfläche, also nach der Terminologie der Lagerstättenlehre in der Oxydationszone ganz erheblich anreichern, die auf der primären Lagerstätte nur in geringer Menge vorhanden sind¹⁾.

Von den Sulfiden der übrigen Metalle erreicht keines einen so mannigfaltigen Wechsel in der Zusammensetzung der durch Verwitterung neu gebildeten Erze, wie das Kupfer.

Eine gewisse Ähnlichkeit in seinem Verhalten zeigt noch das

Silber.

Wesentliche Silbererze sind Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies, Magnetkies usw., also lauter Erze, die mit dem Silber an sich nichts zu tun haben und in denen das Silber nur als Beimengung auftritt, häufig in Form von feinen Lamellen von Argentit. Aber im Gegensatz zum Verhalten des Kupfers findet beim Silber unter den Einwirkungen der Verwitterung, soweit wir sehen, stets eine völlige Mineralneubildung statt unter teilweiser bis völliger Fortführung der vorher vorhandenen Mineralien.

Bei den Zersetzungs- und Anreicherungsverfahren in der Verwitterungszone geht das Silber ebenso wie Kupfer in der Hauptsache als Sulfat in Lösung, sobald aus dem überall reichlich vorhandenen Schwefelkies Ferrosulfat entsteht; bei Gelegenheit entsteht auch lösliches Silberkarbonat: auch als Chlorid ist das Silber untergeordnet löslich, und diese Löslichkeit steigt etwas bei Gegenwart von Alkalichlorid: das Silber fällt aber meist wieder in Gestalt von Hornsilber (AgCl) aus, und da geringe Mengen von Alkalichlorid die Löslichkeit des Chlorsilbers zu erniedrigen scheinen, so finden wir ganz besonders in ariden Gebieten in der Hutzone der Lagerstätten Hornsilber in großen Mengen, wie auf den berühmten Lagerstätten in den südamerikanischen Anden.

Für den Transport in der Verwitterungszone weitaus am wichtigsten ist aber das als Sulfat gelöste Silber.

¹⁾ H. F. L. Harrassowitz, Ber. Vers. Niederrh. geol. Ver. 1917—22. C., S. 22—31.

Die Ausfällung des Silbers geschieht nun nicht wie beim Kupfer in der Weise, daß ärmere Silbererze schrittweise in immer reichere umgewandelt würden, sondern das Silber setzt sich als gediegenes Metall, als Argentit (Ag_2S) oder als As- oder Sb-Sulfosalz ab. Wenn die auf der Lagerstätte niedersinkenden, mit Ag_2SO_4 beladenen sauren Lösungen mit Zinkblende oder Magnetkies zusammentreffen, so entwickelt sich schnell und reichlich H_2S , durch den sofort Argentit ausgefällt wird, und der daher eines der wichtigsten Zementationserze ist. Bleiglanz dagegen liefert wenig H_2S , die Silberanreicherung geht daher in ihnen zu sehr viel größerer Tiefe hinab als bei Zinkblende. Ferner wird in den tieferen Teilen der Zementationszone das durch Oxydation entstandene Ferrisulfat wieder zu Ferrosulfat reduziert und bei diesem Vorgang fällt aus der Ag_2SO_4 -Lösung das Silber als gediegenes Metall aus. Die Gleichung



ist aber umkehrbar und das eben gebildete gediegene Silber geht so lange wieder in Lösung und wandert weiter, bis genügend Ferrosulfat entstanden ist, bzw. das Ferrisulfat anderweitig aufgebraucht wird.

Gediegen Silber wird ferner aus seiner Sulfatlösung durch Karbonate, besonders Kalkspat ausgefällt, sobald die Lösung verhältnismäßig hohe Konzentration an Silber erreicht. In starker Verdünnung scheint die Kohlensäure, die durch die Bindung von H_2SO_4 an Kalk frei wird, das Silber als Karbonat in Lösung zu lassen; Silberkarbonat ist ja viel löslicher als Kupferkarbonat.

Die bisherigen Beobachtungen auf Silbererzlagerstätten lassen vom Tage nach der Teufe hin folgende Zonen erkennen:

Hutzone	Hornsilber
(Oxydationszone)	
Zementationszone:	} Argentit As- und Sb-Sulfosalze.

Gediegen Silber kann in der Oxydationszone und dem oberen Teil der Zementationszone entstehen; es ist aber auch als primär gebildetes Mineral nicht selten.

Im Gegensatz zum Kupfer und Silber zeigen die

Blei- und Zinkerze

bei der Verwitterung keine Anreicherung ihrer Metallgehalte in Form von Reichsulfiden.

Das einzige wesentliche Bleierz ist der Bleiglanz. Die durch den Einfluß der Tageswässer entstehende freie Schwefelsäure und Kohlensäure bilden in der Oxydationszone mit dem Blei Weißbleierz (PbCO_3) und Anglesit (PbSO_4), zwei wenig lösliche Verbindungen. Die Umsetzung geht aber meist

so langsam vor sich, daß sich selbst in der Hutzone noch Bleiglanz entweder völlig unzersetzt, oder mit einer Kruste von Anglesit oder Weißblei findet. Im allgemeinen scheint eine erhebliche Wanderung des Bleies in irgend einer Form nicht stattzufinden, doch läßt sich gelegentlich, z. B. auf den Mechericher Lagerstätten, eine Wanderung von Weißblei und die Rückverwandlung dieses in Bleisulfid beobachten¹⁾. Ferner findet sich in der Zementationszone gelegentlich im älteren Bleiglanz, auch in Zinkblende, Schnüre von feinkörnigem jüngerem Bleiglanz, der zweifellos aus deszendenden Lösungen sekundär wieder auskristallisiert ist.

Bei nicht sehr feuchtem Klima kann sich der Bleiinhalt einer Lagerstätte in Form von Karbonat und Sulfat in der Hutzone ansammeln, während die Umgebung durch Erosion abgetragen wird; das ist z. B. bei der Lagerstätte Broken Hill in Nordrhodesia der Fall²⁾. Aber eine sulfidische Anreicherung in der Zementationszone kann beim Bleiglanz schon aus dem Grunde nicht eintreten, weil es nur dies eine Bleisulfid gibt.

Das Zink, das auf seinen primären Lagerstätten im wesentlichen als Zinkblende (ZnS) auftritt, bildet im Gegensatz zum Blei unter den natürlichen Bedingungen außerordentlich leicht lösliche Salze, vorwiegend Zinksulfat. Auf den Zinklagerstätten ist ja fast stets FeS₂ in Form von Schwefelkies oder Markasit vorhanden; diese bilden Ferrisulfat und freie Schwefelsäure, die Zinkblende unter Bildung von Schwefelwasserstoff löst:



Diese Reaktion kann unter geeigneten Umständen nach beiden Seiten verlaufen, so daß einerseits Zinkblende gelöst werden kann, während gleichzeitig durch den entstehenden H₂S aus der sich bildenden Zinksulfatlösung neues, also sekundäres, Zinksulfid ausgefällt wird, meist in Form von Wurtzit.

Übrigens ist frisch gefälltes Zinksulfid eines der im reinen Wasser am leichtesten löslichen Metallsulfide³⁾. Die auf diese Weise löslichen Mengen kommen aber für einen Transport und Neuabsatz als Sulfid im großen nicht in Frage.

Zinksulfat nimmt ebenso wie Kupfersulfat keinen Anteil an der Hydrolyse der Eisensalze; die bei der Verwitterung entstehende Zinksulfatlösung ist also sauer, leicht beweglich und sehr beständig. Trifft solche saure Zinksulfatlösung auf ihrer Wanderung mit löslichen Karbonaten, besonders Kalk zusammen, so bildet dieser mit der freien Säure natürlich Gips, der in Lösung fortgeführt werden kann; bei dieser Reaktion wird Kohlensäure frei, die sofort mit dem Zink zu sehr wenig löslichem Zinkkarbonat zusammengeht; enthält der Kalkstein Kieselsäure, so kann sich nebenbei Kieselzinkerz bilden.

¹⁾ F. Behrend, Zeitschr. f. pr. Geol. 1925, S. 185—193.

²⁾ J. F. Speak, Min. Magaz. 1919, Bd. 21, S. 202—209.

³⁾ O. Weigel, Zeitschr. phys. Chem. 1907, Bd. 58, S. 293; Sitz. Ber. Marburger Ges. Bef. Wiss. 1921, S. 35—50.

Wo Karbonate in der Nähe des Erzkörpers fehlen, wird die Zinkblende im Ausgehenden oft vollständig aufgelöst und fortgeführt, so daß in der Hutzone nur noch Brauneisen zu finden ist, das ursprünglich teils als Verunreinigung in der Zinkblende vorhanden war, teils aus dem Schwefelkies stammt, daneben oxydische Bleierze.

Das in der Zinkblende als eine Art von Verunreinigung in geringer Menge (0,1—0,2%) beigemengte Cadmium ist etwas schwerer beweglich als das Zink. Das zeigt sich schon daran, daß cadmiumhaltige Zinkblende bei längerem Liegen auf der Halde sich mit einem grünen Anfluge von Cadmiumsulfid, CdS , überzieht, der häufig als Greenockit bezeichnet wird. Ferner enthält der Zinkspat, der ja durch Verwitterung aus dem Zink der Blende entsteht, im allgemeinen mehr Cd (unter Umständen bis zu 5%) als die primäre Zinkblende. Schon diese Beispiele deuten darauf hin, daß durch die Verwitterungsvorgänge eine Art von Anreicherung des Cd stattfindet; es geht schwerer in Lösung als Zink und fällt leichter wieder aus als dieses.

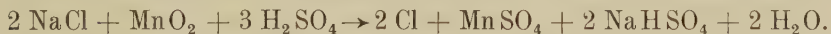
Das Gold

tritt auf seinen primären Lagerstätten im wesentlichen gebunden an die Sulfide unendler Metalle, vorwiegend an Schwefelkies gebunden auf, oder als Freigold; andere Goldverbindungen (z. B. Tellur) sind selten.

Auch das Gold wandert bei der Verwitterung auf seinen Lagerstätten, aber diese Wanderung ist nicht so leicht zu erklären, wie bei den übrigen Metallen. Die alte Annahme, daß das Ferrisulfat auch Gold zu lösen imstande wäre, hat sich als falsch erwiesen und zahlreiche Experimente haben gemeinsam mit der Beobachtung aller in der Natur in Betracht kommender Lösungsmittel gezeigt, daß vermutlich in erster Linie Chlor-Ion allein als Lösungsmittel für Gold in Frage kommt.

Chlor ist in fast allen Gesteinen in geringen Mengen vorhanden und fast alle Grund- und Oberflächenwässer enthalten Spuren von Chlor, meist an Alkalien gebunden.

Für die Erzeugung von freiem Chlor ist es nun nötig, daß das Chlornatrium mit freier Schwefelsäure in Gegenwart von Mangandioxyd zusammentrifft:



Die nötige Schwefelsäure entsteht aus dem Schwefelkies, der ja ein fast unzertrennlicher Begleiter des Goldes ist. Als Quelle für das erforderliche Mangan kommen in erster Linie gewisse gesteinsbildende basische Silikate in Betracht, die ja Eisen und Mangan enthalten und aus denen diese beiden Metalle bei der Verwitterung mit am ersten ausgelöst werden, und zwar meist zunächst in Form von Bikarbonaten, die bei passender Gelegenheit in die Oxydform übergehen.

Nun sind die Goldlagerstätten meist schwefelkiesführende Quarzgänge, die in Eruptivgesteinen oder kristallinen Schiefern aufsetzen. Daher ist fast stets in den Verwitterungslösungen, die auf goldlerzführenden Minerallagerstätten zirkulieren und in die Tiefe sinken, etwas Mangan vorhanden, und zwar meist als Dioxydsol; dies wandert gleichzeitig mit den geringen Mengen von NaCl und wird von diesen oder anderen Elektrolyten ausgeflockt, wie ja die überall häufigen schwarzen Häutchen von Mangandioxyd auf Klüften im verwitterten Gestein zeigen.

Beim Zusammentreffen dieser Stoffe mit Schwefelsäure entsteht freies Chlor, das bei der Zersetzung des Schwefelkieses frei gewordene Gold löst und als Goldchlorid abwärts dem Grundwasserspiegel entgegenführt.

Eine andere Möglichkeit für die Lösung des Goldes wäre die, daß durch Hydrolysevorgänge einerseits freie Salzsäure entsteht, daß andererseits durch Salpeterbakterien (S. 276) oder anorganische Vorgänge im Boden freie Salpetersäure gebildet wird; ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure ist aber bekanntlich imstande Gold zu lösen.

Die Ausfällung des Goldes aus diesen sauren Lösungen geschieht zunächst durch Erze und durch Gangarten, die durch alkalische Reaktion die Goldchloridlösung neutralisieren, dann auch durch alkalische Verwitterungslösungen; auch Ferrosulfat fällt Gold aus seiner Lösung.



Restlos ist damit aber das Problem des Goldtransportes noch nicht gelöst.

Das Gold wird stets im gediegenen Zustande abgeschieden, im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen.

Oxydische Eisenerze.

Von den oxydischen Erzen mögen die des Eisens und des Mangans erwähnt werden. Die oxydischen Eisenerze lassen sich in zwei Gruppen teilen, von denen die eine: Magneteisen, Chromeisen, Titaneisen und Roteisen der Verwitterung sehr energischen Widerstand leisten, auf der anderen Seite steht Eisenspat, der leicht verwittert; Eisenspat geht unmittelbar und mit der Zwischenstufe des Eisenbikarbonats unter dem Einfluß kohlenensäurehaltiger Tageswässer bis zum Grundwasserspiegel hinab allmählich in Brauneisen über, im allgemeinen ohne daß ein wesentlicher Transport stattfindet; die Erze der ersten Gruppe überziehen sich höchstens mit einer dünnen Brauneisenhaut und sind im übrigen so widerstandsfähig, daß sie in Flußschottern auftreten neben Gold, Zinnstein und Diamant. Das im Spateisen vorhandene Mangan wird meist leichter gelöst und kann weiter wandern als das Eisen (vgl. S. 383). In der Oxydationszone von Spateisengängen ist ein Teil des ursprünglichen Mangangehaltes des Spateisens stets in Form besonderer Manganminerale ausgeschieden.

Die Wanderung der Kieselsäure bei der Verwitterung.

Im Verlauf der tonigen Verwitterung wird ein Teil der in den primären Silikaten enthaltenen Kieselsäure teils chemisch, teils physikalisch an Ton-erde gebunden oder durch Elektrolyte als Gel zwischen den anderen Rückstandsprodukten geflockt; ein anderer Teil aber, dessen Prozentsatz stark wechselt, der aber immerhin ziemlich erheblich ist, wandert mit dem Grundwasser fort; bei der Kaolinbildung, die wir als Sonderfall der tonigen Verwitterung betrachten, kann man den fortgeführten Anteil der Kieselsäure theoretisch annähernd berechnen (S. 324). Bei der Lateritbildung gar, die wir als eine Fortsetzung aus der tonigen Verwitterung ansahen, wird allmählich die gesamte Kieselsäure der primären und durch Verwitterung gebildeten Silikate in Lösung fortgeführt. Es bleibt im wesentlichen nur primärer Quarz zurück.

Wenn man annimmt, daß die Kieselsäure in den Verwitterungslösungen als Kolloid auftritt, wie das bisher meist geschieht, so ist diese Wanderung nicht ganz leicht zu erklären.

Die Kieselsäure kann sowohl in schwach alkalischer wie in schwach saurer Lösung als Sol auftreten und ist in dieser Form wohl stets negativ geladen, wird also auf den ebenfalls negativ geladenen Oberflächen der Silikatkörner nicht koaguliert wie etwa das positive Fe-Hydroxyd, ebenso ist sie als ein in vieler Hinsicht hydrophiles Sol, namentlich in schwach saurer Lösung, gegen die Einwirkung einwertiger Elektrolyte nur dann empfindlich, wenn diese in hohen Konzentrationen zugegen sind; mehrwertige Elektrolyte wirken bereits in geringeren Mengen¹⁾. Die bei der tonigen Verwitterung meist reichlich vorhandene Kohlensäure kann durch Reaktion mit den vorhandenen Alkalien die Lösungen neutral bis schwach sauer machen, wenn nämlich ein Überschuß von Kohlensäure nach der Karbonatbildung bleibt und kann bei genügender Zuführung von Elektrolyten ebenfalls eine Koagulation veranlassen. Auch gewisse organische Substanzen, besonders Eiweißlösungen, sind imstande, ein Kieselsäuresol zu flocken.

In der Mehrzahl der Fälle, insbesondere in den humiden Klimaten, wird nun Kieselsäure mit dem Grundwasser fortgeführt und geht, soweit sie nicht durch chemische Reaktionen verbraucht wird, in die Flüsse und ins Meer. Tatsächlich zeigen viele vadosen Quellen und Flußwässer geringe Mengen freier Kieselsäure.

¹⁾ W. Flemming, Zeitschr. phys. Chem. 1902, Bd. 41.

H. Cohn, Über die Eigenschaften alkalischer Kieselsäuresole. Diss. Berlin 1925.

Für die häufig in der Literatur vertretene Annahme, daß auch diese Kieselsäure in Solform vorhanden sei, liegt kein positiver Beweis vor. Da nun aber molekulargelöste Kieselsäure seit langem bekannt ist (vgl. S. 301), so liegt der Gedanke nahe, daß der Teil der Kieselsäure, der in verdünnten Lösungen fortgeführt wird, tatsächlich wenigstens z. T. zunächst in molekularer Form vorhanden ist. Es handelt sich bei dem für menschliche Begriffe außerordentlich langsam verlaufenden Vorgang der Verwitterung zweifellos jedesmal nur um sehr geringe in Lösung fortgeführte Mengen und auch die in Flußwässern enthaltenen SiO_2 -Mengen sind äußerst gering. Bei so starken Verdünnungen ist eine molekulargelöste Kieselsäure, namentlich in schwach alkalischem Medium, viel wahrscheinlicher dauerhaft als ein Sol.

Die Frage, ob es sich um reine Kieselsäuren oder um Alkalikieselsäuren in solchen verdünnten Lösungen handeln kann, ist natürlich nicht leicht zu entscheiden. Vielleicht gibt die alte Beobachtung von Kahlenberg und Lincoln¹⁾ einen Anhalt, da diese Forscher beobachteten, daß eine $\frac{n}{48}$ normale Lösung von Kaliwasserglas bereits hydrolytisch völlig gespalten ist. Bei den großen Verdünnungen im Flußwasser ist also wohl die Annahme reiner Kieselsäuren in schwach alkalischem bis neutralem Medium gerechtfertigt.

Werden die Lösungen aber konzentrierter, wie das in ariden Gebieten (bes. Wüsten) z. B. der Fall ist, so ist auch für die Kieselsäure die größere Wahrscheinlichkeit gegeben, in kolloide Lösung zu gehen, besonders bei den in ariden Tropengebieten herrschenden höheren Temperaturen. Die Verwitterungslösungen in solchen ariden Gebieten sind nun im allgemeinen ziemlich konzentrierte Salzlösungen und durch ihren hohen Elektrolytgehalt befähigt, Kieselsäuresole schnell zu koagulieren. Auf diese Weise entstehen dann die interessanten Kieselsäureausscheidungen, die z. T. als Bindemittel klastischer Gesteine auftreten und die Kalkowsky²⁾ als Einkieselung bezeichnet hat. Ferner Hohlraumausfüllungen durch Chalcedon in allen möglichen Gesteinen, wie sie neuerdings Kaiser³⁾ aus Südwestafrika beschrieb. Gelegentlich scheinen aber auch solche Kieselsäureabscheidungen nicht durch Elektrolytkoagulation veranlaßt zu sein, sondern durch Entziehung des wässrigen Dispersionsmittels. Darauf scheint ein schleimiges, noch nicht erhärtetes Kieselsäuregel hinzudeuten, das E. Kaiser (a. a. O. S. 141) in einer Achatdrüse im Gneis beobachtete, und das eine auffallend hohe Menge organischer Substanz (Humus) enthielt. Die Analyse zeigt

¹⁾ Kahlenberg u. Lincoln, *Journal phys. Chemistry*. 1898, Bd. 2, S. 77.

²⁾ E. Kalkowsky, *Abh. natw. Ges. Isis, Dresden* 1901, S. 55—107.
S. Passarge, *Die Kalahari*, Berlin 1904.

³⁾ E. Kaiser, *Zeitschr. Krist.* 1923, Bd. 58, S. 130—145; *Diamantenwüste*, Berlin 1926, Bd. II, S. 294—300.

H ₂ O	14,7
Glühverlust	63,8
Wasserlösliches . .	11,2 (K · Na · Mg · SO ₃ · Cl)
SiO ₂	10,3 (nicht bestimmt)
	<u>100,00</u>

während ein bereits erhärtetes SiO₂-Gel vom selben Fundort keine organische Substanz mehr enthielt; sie ist durch Insolationswirkung verschwunden.

Nach der Beobachtung von Kaiser (Diamantenwüste Bd. 2, S. 309) fällen sich in den Verwitterungslösungen der Namib Kieselsäure- und Eisenhydroxydsol gegenseitig aus; ein anderer Teil des Eisengele kommt erst nach dem Kieselsäuregel zum Absatz, so daß die Achatdrusen usw. oft recht dicke Braun- oder Roteisenkrusten auf Chalcedon bzw. Quarzunterlage zeigen. Ein Zeichen, daß auch unter den abnormen Verwitterungsbedingungen der Wüste beide Sol ihre gewöhnliche entgegengesetzte Ladung tragen.

Interessant sind auch die von vielen Punkten in ariden Gebieten vorliegenden Beobachtungen, daß Kieselsäure mit dem in der Trockenzeit aufsteigenden Grundwasser an die Oberfläche kommt und hier zur Bildung von Kieselkrusten Veranlassung geben kann.

Die vielfach zu beobachtende Erscheinung der Verkieselung, d. h. die Verdrängung anderer Mineralien durch Kieselsäure, ist vielfach Gegenstand geologischer und mineralogischer Untersuchungen gewesen¹⁾.

Die Verkieselung silikatischer Gesteine (Eruptive, Schiefer usw.) ist ein noch nicht völlig gelöstes Problem. Es muß bei diesem Vorgang das sonst so träge Aluminium, das Eisen und die zweiwertigen Metalle fortgeführt werden, während Kieselsäure zugeführt wird und zurückbleibt. Es kommt offenbar nur eine Zufuhr von Kieselsäure in Form von Alkalisilikat in Betracht, das durch seine weitgehende Spaltung in SiO₂ und Alkalihydroxyd alkalische Wirkung ausübt. Die Alkalien übernehmen bei dieser Umsetzung offenbar eine katalysatorähnliche Rolle, indem sie Kieselsäure als Alkalisilikat löslich machen, sich dann in der Lösung hydrolytisch abspalten und neue Kieselsäure in Lösung bringen. Die Form, in der Tonerde und Eisen in Lösung gehen, ist noch nicht völlig geklärt.

Correns (a. a. O. S. 178) nimmt auf Grund seiner Versuche mit Kaolin an, daß die Tonerde als Alkalialuminat in Lösung geht und daß die dabei freiwerdenden dreiwertigen Al-Ionen die Kieselsäure flocken. Der Vorgang müßte nach dieser Annahme also gerade umgekehrt verlaufen, wie die normale hydrolytische Verwitterung, denn bei dieser bleibt die Tonerde liegen,

¹⁾ Vgl. C. Correns, N. Jahrb. f. Min. 1920, Bd. 52, Abt. A, S. 170—181. Dort auch die ältere Literatur.

M. Storz in E. Kaiser, Die Diamantenwüste Südwestafrikas. 1926, Bd. 2, S. 254—282.

während durch die alkalisch wirkenden Lösungen die Kieselsäure löslich gemacht wird. Genaue Untersuchungen bleiben daher abzuwarten.

Die Verkieselung karbonatischer Gesteine ist verschieden gedeutet worden. Lemberg¹⁾ fand, daß sich bei Einwirkung von Alkalisilikatlösungen auf Kalziumkarbonat ein Kalziumsilikat bildet, das durch Einwirkung von Kohlensäure wieder in Kalziumkarbonat und Kieselsäure zersetzt wird; wird dieser neugebildete Kalk in Lösung fortgeführt, so wird die Kieselsäure ausgeflockt und bleibt liegen. Clemm²⁾ wies darauf hin, daß solche Kalziumsilikate in verkieselten Kalken bisher unbekannt sind; die von ihm versuchte Deutung, daß die Einwirkung von Kieselfluorbaryum auf Kalk zum Ziele führt, dürfte aber abwegig sein, da in seinem Reaktionsprodukt neben SiO_2 auch Baryt und Flußspat als unlösliche Komponenten vorkommen, die in verkieselten Kalken im allgemeinen ebenfalls unbekannt sind.

Liesegang³⁾ beobachtete, daß sauer gemachte Kieselsäuresole auf Kalziumkarbonat ausflocken, während Kalk in Lösung geht und wies darauf hin, daß aus Sandsteinen mit kalkigem Bindemittel auf diese Weise durch Auflösung des Kalkes und Ausfällung der Kieselsäure aus den zugeführten sauren Solen, Quarzite entstehen können. Diese Auffassung baute Correns⁴⁾ weiter aus und wendete sie auf die Verkieselung von Kalksteinen an. Er nimmt an, daß alkalische SiO_2 -Sole, z. B. durch einen Überschuß von Kohlensäure angesäuert werden und daß dadurch Lösung des Kalksteines erzielt wird; durch den Lösungsvorgang wird das Sol neutral bis schwach alkalisch und die Kieselsäure wird durch die in Lösung gegangenen zweiwertigen Ca-Ionen koaguliert. Storz⁵⁾ kommt auf Grund mikroskopischer Untersuchungen zu der Auffassung, daß die Kieselsäure selbst als wirkliche Säure auf Karbonate einzuwirken imstande ist; da nun die Kieselsäure nicht nur als Kolloid, sondern auch in echter Lösung, also als freie Säure, bekannt ist, so ist eine solche Einwirkung nicht von der Hand zu weisen, und die von Storz gebrachten Abbildungen sprechen sehr für seine Auffassung. In der Natur dürften die von Liesegang, Correns und Storz wahrscheinlich gemachten Vorgänge bei der Verkieselung von Kalken gelegentlich nebeneinander auftreten können.

Ein Vorgang, der der Verkieselung fester Kalksteine ähnlich zu sein scheint, ist die Verdrängung von Kalk durch Kieselsäure in gewissen Krustenbildungen in Wüstengebieten, die dadurch allmählich zu Quarzdecken umgebildet werden können und die Kaiser⁶⁾ sehr anschaulich beschrieben hat.

¹⁾ J. Lemberg, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1876, Bd. 28.

²⁾ W. Clemm, Verkieselung von Kalksteinen. Diss. Freiburg i. B. 1909.

³⁾ R. E. Liesegang, Geol. Rdsch. 1913 Bd. 4, S. 408.

⁴⁾ C. W. Correns, N. Jahrb. Min. 1925, B. — Bd. 52, A, S. 176.

⁵⁾ M. Storz, in E. Kaiser, Die Diamantenwüste. 1926, II, S. 263—265.

⁶⁾ E. Kaiser, Zeitschr. Krist. 1923, Bd. 58, S. 141.

Das Verhalten von Eisen und Mangan bei der Verwitterung.

Über das Verhalten von Eisen und Mangan haben in letzter Zeit Udluft¹⁾ und Behrend²⁾ unabhängig voneinander Untersuchungen angestellt, die sehr interessante Ergebnisse zeitigten.

Eisen und Mangan gehen bei der Verwitterung der Gesteine unter den ersten Bestandteilen leicht in Lösung und zwar in der Hauptsache in Form von Bikarbonaten, untergeordnet auch als Sulfate. Beide Lösungsformen sind bei Zutritt von Luftsauerstoff metastabil. Mangan ist aber in beiden Formen leichter löslich, wie Versuche von E. Sullivan³⁾ gezeigt haben und widersteht der Hydrolyse in Oxyd und freier Säure länger, ist in Lösung also beständiger als Eisen. Infolgedessen findet man häufig in sonst anscheinend unzersetzten Gesteinen auf Haarspalten und Klüften Überzüge von Brauneisen, das aus dem Gestein ausgelaugt ist.

Sind annähernd gleiche Mengen von Eisen und von Mangan in den Mineralien enthalten, so geht in der Zeiteinheit mehr Mangan in Lösung als Eisen. Ferro- und Ferrisulfatlösungen scheiden sogar in Berührung mit Oxyden von Mangan und mit manganhaltigen Eisenkarbonaten einen Teil ihres Eisens in Hydroxydform ab und nehmen im Austausch dagegen Mangan auf.

Welche unangenehme Wirkung diese leichte Löslichkeit des Mangans durch Sulfatlösungen haben kann, zeigen die Schwierigkeiten, die die Stadt Breslau⁴⁾ s. Zt. durch das Auftreten von Mangansulfat im Trinkwasser hatte.

Eisensulfatlösungen, die z. B. bei der Verwitterung von FeS_2 entstehen durch Lagerstätten von manganhaltigen Eisenerzen (z. B. Eisenspat) hindurchlaufen, können aus diesen beträchtliche Manganmengen fortführen und das Mangan an anderer Stelle, besonders auf kalkigem Untergrund neben dem noch in Lösung vorhandenen Eisen absetzen⁵⁾. Vielleicht ist eine ganze Reihe von Eisen-Manganerzlagerstätten, die auf Klüften und unregelmäßig verteilt auf der zerfressenen Oberfläche von Kalken und Dolomiten liegen, und die als „Verwitterungslagerstätten“ bezeichnet werden, auf diese Weise entstanden⁶⁾.

Bei der Oxydation der Bikarbonat- und Sulfatlösungen durch den Luftsauerstoff entstehen unter günstigen Bedingungen die Hydroxyde der beiden Metalle zunächst in Solform und zwar sind es natürlich die unter Einwirkung

¹⁾ H. Udluft, Koll. Zeitschr. 1924, Bd. 34.

²⁾ F. Behrend, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1924, Bd. 32, S. 81—92; 102—108.

³⁾ In W. H. Emmons, Amer. Inst. Min. Eng. Trans. 1912, Bd. 42, S. 39.

⁴⁾ F. Beyschlag u. R. Michael, Zeitschr. f. pr. Geol. 1907, S. 153—164.

⁵⁾ Vgl. Bornhardt, Archiv f. Lagerstättenforschung. 1910, H. 2, S. 296.

⁶⁾ K. Hummel, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1924, S. 17—23; 40—46.

der Atmosphärien beständigsten Formen; dies ist beim Eisen das dreiwertige und beim Mangan das vierwertige Hydroxyd. Molekulare Lösungen der beiden Hydroxyde sind nicht bekannt.

Das Hydroxyd des Eisens hat schwach basische, das des Mangans schwach saure Eigenschaften; ersteres ist daher elektrisch positiv, letzteres negativ geladen.

Infolgedessen flocken die Sole beim Zusammentreffen entweder einander aus oder das im großen Überschuß vorhandene läßt das andere um¹⁾). Elektrolyte flocken aus Gemischen beider Sole zuerst das Mangan aus.

Das negative Mangandioxydsol adsorbiert aus Lösungen vorwiegend die Kationen, das Eisenhydroxyd die Anionen.

Der so adsorbierte Gehalt mancher Manganerze an Verbindungen anderer Metalle wie Li, K, Ba, Ni, Co, Cu, Zn, Tl, Pb, auch Wo²⁾) hat häufig die Aufmerksamkeit der Mineralogen erregt, und es sind bekanntlich zahlreiche Mineralien als besondere Arten aufgestellt worden, die tatsächlich keinen Anspruch auf Selbständigkeit machen können; ihre Zusammensetzung entspricht keinem Verbindungsgleichgewicht.

Die Versuche von Chatterji und Dhar³⁾), die mit reinem Manganhydroxyd unternommen wurden, bestätigen diese Annahme. Die Forscher schüttelten eine gewogene Menge des Mangandioxydhydrates mit einer bestimmten Menge der Elektrolytlösung und bestimmten nach einer gewissen Zeit den Metallgehalt der Lösung. Es wurden eine größere Anzahl von Elektrolyten untersucht. Sie fanden die Annahme bestätigt, daß, je größer die Wertigkeit des Kations ist, um so geringer die Adsorption. Das einwertige Silber wird am meisten adsorbiert, das dreiwertige Aluminium und Eisen am wenigsten und die Menge des adsorbierten Kations wächst etwas mit der Verdünnung; eine neutrale Elektrolytlösung wird nach Schütteln mit MnO₂ deutlich sauer; je stärker ein Elektrolyt in der Lösung dissoziiert ist, um so geringer ist die Menge des adsorbierten Kations; so fanden Chatterji und Dhar z. B., daß aus einer Kupfersulfatlösung mehr Kupfer vom Mangandioxydhydrat adsorbiert wurde, als aus einer Kupferchloridlösung gleicher Stärke; das gleiche läßt sich an vielen anderen Elektrolyten nachweisen.

Jedoch zeigte es sich auch, daß außerdem eine zwar viel kleinere, aber doch nachweisbare Menge des Anions ebenfalls adsorbiert worden war.

Die Adsorption von Anionen, wie As₂O₃ an Eisen ist lange bekannt und bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen⁴⁾).

¹⁾ F. Behrend, a. a. O., S. 104–106.

²⁾ Über Adsorption von Wolfram an Manganoyxd siehe

Penrose, Journ. of Geol. 1893, Bd. 1. S. 275–282.

W. Lindgren, Econ. Geol. 1922, Bd. 17. S. 201–206.

³⁾ Chatterji u. Dhar, Koll. Zeitschr. 1923, Bd. 23, S. 18–29. Über die Herstellung des Manganhydroxyds vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1922, Bd. 121, S. 135.

⁴⁾ W. Biltz, Ber. D. Chem. Ges. 1904, Bd. 37, S. 3138.

Ob übrigens der Delvauxit wirklich ein ehemaliges Gel von Ferrihydroxyd mit adsorbiertem P_2O_5 ist, wie E. Dittler¹⁾ annahm, bleibt noch zweifelhaft, weil es scheint, daß die Phosphorsäure im allgemeinen mit dem Eisen echte Verbindungen einzugehen bestrebt ist; jedoch kann es keinem Zweifel unterliegen, daß auch Adsorptionsverbindungen mit P_2O_5 bestehen können, ebenso wie der V_2O_5 -Gehalt vieler Brauneisenerze adsorbiert sein dürfte, falls nicht gegenseitige Ausflockung mit dem negativen V_2O_5 -Sol vorliegt.

Daß das Eisenhydroxyd auch geringe Mengen von Kationen adsorbiert, wie Gallium, Indium, Thallium und Rubidium²⁾ erklärt sich nach den oben geteilten Beobachtungen von Chatterji und Dhar von selbst.

Bei Bildungen, wie Ziegelerz, einem Gemenge von Brauneisen mit Rotkupfererz oder auch von Brauneisen mit Nickel- und Kobalterzen, wie sie R. Beck³⁾ aus der Gegend von Frankenstein beschrieb, handelt es sich wahrscheinlich nicht um Adsorptionsverbindungen, sondern um Gemenge nebeneinander gefällter, ursprünglich gallertartiger Niederschläge.

Da die basischen Eruptivgesteine im Durchschnitt zwar etwa doppelt so viel Mangan, dagegen siebenmal so viel Eisen führen, wie die sauren, so folgt daraus, daß Verwitterungslösungen, die basischen Gesteinen entstammen, auch relativ mehr Eisen enthalten, als solche aus sauren. Bei der Umbildung der Lösungen in Sole wird hier also das Eisenhydroxyd im allgemeinen stark überwiegen und das Mangansol umladen und bei einer Ausfällung werden die manganreichen Flocken gegenüber den Eisenflocken an Menge ziemlich stark zurücktreten. In dem ausgeflockten Gel bilden sich dann manganreichere Schlieren in manganärmerer Grundmasse.

Bei der Besprechung der Lateritprofile von Lacroix (S. 344) wurde erwähnt, daß in der Umlagerungszone (Zone de concrétion) das Eisen sich zu dichten Partien und Konkretionen im Laterit zusammenschließt, die nach dem Ausgehenden hin an Menge zunehmen und unter Umständen eine zusammenhängende Kruste bilden können. Diese Konkretionsbildung des Eisens hat wahrscheinlich mit der Lateritbildung an sich nichts zu tun, denn frischer Laterit kann je nach dem Eisengehalt des Ursprungsgesteins verschiedene Farben haben, von weiß bis dunkelrot. Das Eisen sitzt in ihm mehr oder weniger gleichmäßig verteilt. Lang⁴⁾ fand bei den von ihm beobachteten Lateritbildungen in Holländisch-Indien eine rein weiße, völlig eisenfreie Grundmasse, die netz- und bänderartig von blutroten bis violetten eisenreichen Partien durchsetzt ist; sie bilden stellenweise verhärtete Partien; aber diese bestehen ihrer Farbe nach im wesentlichen aus Goethit. Vielleicht ist diese Art der Verteilung des Eisens bereits die erste Andeutung einer

¹⁾ E. Dittler, Koll. Zeitschr. 1909, Bd. 5, S. 354.

²⁾ Hartley u. Ramage, Journ. Chem. Soc. 1896, Bd. 71, S. 533.

³⁾ R. Beck, Lagerstättenlehre. 1909, 3. Aufl., Bd. 2, S. 397.

⁴⁾ R. Lang, z. B. Zentralbl. f. Min. 1914, S. 541—653.

Wanderung des Eisens; denn ursprünglich verhält sich bei der rein hydrolytischen Verwitterung das Eisen der Tonerde durchaus ähnlich und bildet ebenso leicht in seiner dreiwertigen Form Kolloide, wie die Tonerde. Dagegen geht beim „Altern“ der Gele die Tonerde leicht in die kristalline, also unter den Verwitterungsbedingungen stabilere Form über, während das Brauneisen fast stets kryptokristallin bleibt.

Aus kolloider Lösung einmal ausgefälltes Ferrihydroxyd geht zunächst nicht wieder als solches in Lösung, es läßt sich, lufttrocken geworden, nicht mehr peptisieren.

Um solches Eisenoxyd wieder wanderungsfähig zu machen, ist es nötig, es zunächst durch Säuren in echte Lösung zu bringen, und zwar kann das im lateritischen Verwitterungsboden nur durch eine solche Säure erfolgen, die die Tonerde nicht anzugreifen vermag. Wie wir bereits früher (S. 303) sahen, kann diese Säure nur die Kohlensäure sein; es muß sich also CO_2 genügend im Boden ständig neu bilden können, um das Eisen wenigstens zeitweilig als Bikarbonat in Lösung zu bringen. Die Bildung von Brauneisenkonkretionen und ihre Anreicherung nach der Oberfläche zu ist dann so zu erklären, daß die in der Regenzeit mit Eisenbikarbonat gesättigten Lösungen in der trockenen Jahreszeit im Verlauf des Verdunstungsvorganges wie die Salze nach der Oberfläche wandern und bei der Berührung mit Sauerstoff aus den durch Verdunstung sich allmählich übersättigenden Lösungen als Brauneisen ausfallen. Es müssen also abwechselnd reduzierende und oxydierende Bedingungen herrschen. Ferner kann auch ein Ferrihydroxydsol, das durch Oxydation aus einer Bikarbonatlösung entsteht, in einem aus festgewordenen Tonerdehydroxyden bestehenden Boden wandern, weil dieser gleich dem Eisensol positive Ladung besitzt, während es in einem vorwiegend aus Quarz und Silikaten bestehenden Boden zwischen den einzelnen Bodenkörnern ausgefällt wird, weil diese auf ihrer Oberfläche negative Ladung tragen.

Nun haben wir oben erörtert, daß Lateritbildung nur in einem Klima zustande kommt, das keinen oder möglichst wenig Humusanhäufungen zuläßt und damit auch dem Boden keinerlei freie Säuren liefert. Damit also nun eine solche nachträgliche Wanderung des Eisens stattfinden kann, müssen dem Boden reichliche Mengen von Kohlensäure zur Verfügung stehen, und das kann offenbar nur dann eintreten, wenn durch einen Klimawechsel sich eine reichliche humusbildende Flora auf dem Boden ansiedeln kann. Lang¹⁾ hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß solche Umlagerung des Eisens erst in einem Humus und Braunerde bildenden Klima erfolgt.

Dieser sekundären Umlagerung des Eisen im Laterit ähnlich sind die Bildungen ausgedehnter Anhäufungen von Brauneisen, die in den Steppen Mittelafrikas sehr verbreitet sind, und die Koert²⁾ als Krusteneisenstein

¹⁾ R. Lang, Zentralbl. Min. 1914, S. 541 ff.

²⁾ W. Koert, Beitr. z. geol. Erforsch. d. D. Schutzgeb. 1916, H. 13.

bezeichnet hat. Von Wichtigkeit ist dabei, daß Koert in den von ihm untersuchten Proben niemals freie Tonerde, sondern allophanähnliche Tonerdesilikate fand. Der Krusteneisenstein ist meist unrein und erreicht selten höhere Eisengehalte, im Gegensatz zu dem Lateriteisen. Das Krusteneisen liegt nach Koert stets über dem Grundwasser, ähnlich wie das Lateriteisen. In humiden Gebieten gelangt es mit den reichlichen Sickerwässern in sauerstoffarmes Grundwasser, mit dem es als Bikarbonat oder als Sulfat, seltener als Chlorid, gelegentlich weite Wege zurücklegen kann, bis es durch Oxydation in das dreiwertige Hydroxydsol übergeführt und durch Organismen Elektrolyte, Gesteinsoberflächen oder negativ geladene andere Sole, z. B. Mangandioxydsol, ausgefällt wird als Gesteinsbindemittel, als Raseneisenstein usw.

Eine Lösung in Form von Eisenhumaten ist deswegen unwahrscheinlich, weil in humusreichen Lösungen auch das Aluminium wandert (vgl. Ortsteinbildung S. 329). Humuslösungen wirken in diesem Falle als Schutzkolloide, nicht als Lösungsmittel.

Tiefenverwitterung.

Auch unterhalb des Grundwasserspiegels wirkt natürlich die Hydrolyse des vadosen Wassers in den Gesteinen, die an sich praktisch wasserundurchlässig sind und die daher keine Diffusion gestatten; das Wasser ist in ihnen meist in Gestalt der Bergfeuchtigkeit enthalten. Diese Bergfeuchtigkeit bleibt annähernd an dem Ort, an dem sie einmal ist und ist nach menschlichen Begriffen praktisch keiner Wanderung unterworfen. Zweifellos werden von dieser Bergfeuchtigkeit nur geringe Mengen der das Gestein zusammensetzenden Mineralien gelöst, und bei annähernd gleichartig zusammengesetzten Gesteinen sind die in der Bergfeuchtigkeit gelösten Salze annähernd gleichartig zusammengesetzt.

Es kann auf diese Weise nur eine molekulare Umlagerung der Gesteinspartikel aus unstabilen Mineralien in solche statthaben, die unter den in der äußeren Erdrinde herrschenden Gleichgewichtsbedingungen beständig sind; die chemische Zusammensetzung des Gesteins ändert sich dabei nur insofern, als die unstabilen wasserfreien Mineralien wenigstens teilweise in wasserhaltige Verbindungen umgesetzt werden. Auf diese Weise können ausgedehnte Gesteinsmassen, beispielsweise gewisse Eruptivgesteine gleichartig in andere umgewandelt werden (Serpentinbildung); die wasserhaltigen Verbindungen sind dann schwerer löslich als die wasserfreien..

Die gleichmäßige mehr oder weniger erhöhte Temperatur der tieferen Erdschichten bewirkt dabei erhöhte Hydrolysewirkung des Wassers.

Da bei dieser Umsetzung natürlich stets wieder unlösliche Produkte abgeschieden werden, so wird ein Teil des Wassers wieder für neue chemische Angriffe frei, ein anderer Teil aber wird chemisch gebunden und muß durch neu hinzutretende Wassermengen ersetzt werden.

Die Neubildungen der Tiefenverwitterung sind stets kristallin, im Gegensatz zu den Produkten der Oberflächenverwitterung, die häufig zunächst kolloidal sind. Gewöhnlich rechnet man diese Vorgänge zur Diagenese. Sie werden im sechsten Teil des Buches ausführlich behandelt.

Anders ist die Hydrolysewirkung des Grundwassers in porösen Gesteinen, in denen es also wandern kann. Da das wandernde Grundwasser stets durch nachströmende neue Mengen ersetzt wird, die sich stets durch atmosphärische Niederschläge wieder ergänzen, so kann irgend welches Gleichgewicht zwischen dem Gestein und den Lösungen nicht eintreten: die durch Hydrolysewirkung ohne Gegenwart von Sauerstoff löslichen Bestandteile werden gelöst und fortgeschafft; es werden z. B. Kalksteine, Gips, Steinsalz usw. gelöst, nicht dagegen Sulfide, wie Schwefelkies, der zur Lösung erst bei Gegenwart von Sauerstoff in Sufat übergeführt werden muß.

Treffen nun zwei oder mehrere Grundwasserströme auf Spalten usw. zusammen, die Ionen enthalten, welche miteinander unter Bildung schwerlöslicher Salze reagieren, so können auf diese Weise Mineralien ausgeschieden werden, die die Spalten und Hohlräume des Gesteins ausfüllen.

Auf diese Weise sind z. B. gewisse Lagerstätten von Schwerspat und Coelestin, von Witherit und Strontianit zu erklären. Und zwar handelt es sich hierbei um Baryum- und Strontiummengen, die in Sedimenten enthalten sind und die durch die durch die lösende Tätigkeit des Grundwassers in löslicher Form und zwar meist in Form von Chloriden transportiert werden.

Ein bekanntes Beispiel dieser Art ist die Schwerspatbildung in den Wasserlутten des Steinkohlenbergwerks „Ver. Gladbeck“ in Westfalen, die von Krusch¹⁾ genau untersucht wurde. Hier führen gewisse Spaltenwässer, die aus dem Buntsandstein kommen, Bariumchlorid (BaCl_2), während diejenigen Wässer, die das Liegende des Buntsandsteins durchfließen und in der Nähe der Tagesoberfläche und der Grubenanlagen Pyrit und Markasit zersetzen, Schwefelsäure führen.

Treffen beide Arten von Lösungen in den Wasserrohren, oder in der Natur auf Spalten und Klüften zusammen, so scheidet sich Schwerspat ab.

Ähnliche Verhältnisse hat Lattermann²⁾ an der Solquelle in Lautental beobachtet; auch hier kommen die Chlorbarium und Chlorstrontium führenden Wässer aus dem Buntsandstein.

¹⁾ P. Krusch, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1904, Bd. 56, M. S. 36.

²⁾ G. Lattermann, Die Lautentaler Solquelle und ihre Absätze, Jahrb. preuß. geol. Land. 1888, S. 259—283.

Submarine Gesteinszersetzung.

Das Meerwasser wirkt selbstverständlich ebenso wie das Süßwasser chemisch zersetzend und lösend auf die Gesteine ein, die in seinen Bereich gelangen; seine Einwirkung wird aber durch die in ihm gelösten Salze und Gase beeinflusst, indem sie für gewisse Stoffe eine stärkere, für andere eine verminderte Löslichkeit bewirken. Die Vorgänge sind denen der terrestrischen Verwitterung vergleichbar und man könnte sie, allerdings nicht völlig logisch, als „unterseeische Verwitterung“ bezeichnen. Hummel¹⁾ suchte für diese Zersetzungsvorgänge an der Grenze der Gesteine gegen das Meerwasser die Bezeichnung „Halmyrolyse“ einzuführen. Die Ansicht von Andréé²⁾, die submarine Gesteinszersetzung ins Reich der Diagenese zu verweisen, ist nicht begründet. Die Zersetzungsvorgänge sind denen der terrestrischen chemischen Verwitterung sehr ähnlich und sollen deshalb hier kurz gestreift werden.

Hummel machte auf einen sehr charakteristischen Unterschied zwischen Verwitterung und Halmyrolyse aufmerksam: bei der Halmyrolyse ist die Feuchtigkeit ein konstanter Faktor, bei der Verwitterung dagegen ein stark veränderlicher; umgekehrt ist Sauerstoff bei der Verwitterung fast stets zugegen, bei der submarinen Gesteinszersetzung dagegen ist er in sehr wechselnden Mengen vorhanden, kann sogar fehlen.

Die wesentliche Einwirkung hat natürlich das Meerwasser auf die unzersetzten Gesteine, also auf die Gesteine der Küsten, die auch durch die Zertrümmerung bei der Brandung immer neue Angriffsflächen für die chemische Zersetzung bieten; ferner namentlich auf die durch Vulkanausbrüche ins Meer hinausgelangenden Aschen und den vorwiegend durch physikalische Verwitterung erzeugten terrigenen Staub; der durch die Flüsse ins Meer hinaus transportierte Tonschlamm dagegen ist bereits stark chemisch verwittert und enthält meist Stoffe, die gegen die chemische Einwirkung des Wassers ziemlich stabil sind. Besonders charakteristisch sind die oft starken karrenähnlichen Auflösungs- und Zerfressungserscheinungen an manchen Kalksteinküsten, z. B. des Mittelländischen Meeres; sie zeigen, daß in diesen Küstengebieten das Meerwasser nicht an Kalk gesättigt ist. Auch die Auflösung von Kalk am Meeresgrunde gehört hierher.

Versuche über die chemische Wirkung des Meerwassers sind mehrfach unternommen worden.

Thoulet³⁾ ließ destilliertes Wasser und Seewasser auf verschiedene Gesteine einwirken und erhielt die folgenden Werte:

¹⁾ K. Hummel, Geol. Rundsch. 1922, Bd. 13, S. 41—81; 97—136.

²⁾ K. Andréé, Geol. Rundsch. 1911, Bd. 2, S. 73.

³⁾ J. Thoulet, C. R. Paris. 1890, 24. März.

Es verlieren	Bimstein	Muschelschalen	Riffkorallen	Globigerinen
In Seewasser	0,000 105	0,000 039	0,000 201	0,000 137
In Süßwasser	0,000 832	0,001 843	0,003 014	0,003 091

Prozent je Tag und Kubikdezimeter an Substanz.

Darauf gewinnt man den Eindruck, als wäre das Seewasser weit weniger wirksam als das Süßwasser.

Nach Joly¹ dagegen lösen sich im Süßwasser und im Meerwasser aus Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralien folgende Mengen in Gramm je Quadratmeter Gesteinsoberfläche und Jahr:

	Basalt I		Basalt II		Orthoklas	
	Süßwasser	Seewasser	Süßwasser	Seewasser	Süßwasser	Seewasser
SiO ₂ . .	0,0474	0,0357	0,0295	0,0091	0,0151	0,3470
Al ₂ O ₃ . .	—	0,0008	—	—	—	0,0017
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	—	—	—	—
CaO . .	0,0963	0,4931	—	0,5514	—	—
MgO . .	0,0273	—	—	—	—	—
Na ₂ O . .	0,0338	—	—	—	—	—
K ₂ O . .	—	—	—	—	—	—
	0,2048	0,5296	—	0,5605	0,0250	0,3478

	Obsidian		Hornblende	
	Süßwasser	Seewasser	Süßwasser	Seewasser
SiO ₂	0,0089	0,0034	0,0152	0,0222
Al ₂ O ₃	—	0,0027	—	0,0331
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—
CaO	—	0,0490	—	0,4936
MgO	—	—	—	—
Na ₂ O	0,0040	—	0,0597	—
K ₂ O	—	—	—	—
	0,0129	0,0556	0,0749	0,5489

Diese Zahlen scheinen also denen von Thoulet in manchem sehr zu widersprechen. Insbesondere geht bei Jolys Versuchen im Seewasser viel mehr Kalk in Lösung als im Süßwasser; die lösliche Kieselsäuremenge dagegen ist im Süßwasser in den Gesteinsproben größer, in den Mineralproben geringer als im Seewasser.

¹⁾ J. Joly, VIII Congr. géol. int. 1901, S. 774—784.

Ein Vergleich der Versuche von Thoulet und Joly zeigt also, daß die Ergebnisse mindestens einer der beiden Versuchsreihen unzuverlässig sein muß und daß es lohnend wäre, diese Untersuchungen zu wiederholen und zu erweitern. Wahrscheinlich war das von Thoulet verwendete Seewasser an Kalk gesättigt, denn auch Linck¹⁾ fand, daß Meerwasser mehr Kalk löst als destilliertes Wasser.

Die am Meeresboden sich anhäufenden organischen Reste zersetzen sich, nehmen dabei, soweit möglich, Sauerstoff aus dem Wasser oder geeigneten chemischen Verbindungen (z. B. Sulfaten) auf und setzen beim Fäulnisprozeß NH_3 , CO_2 , $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ und H_2S in Freiheit, die nun ihrerseits auf vorhandene anorganische Stoffe zersetzend einwirken, soweit sie das vermögen. Etwa sich bildende kolloide Reaktionsprodukte werden, wenigstens soweit es sich um anorganische Körper handelt, sofort ausgefällt; ein Verbleiben anorganischer Kolloide in Lösung ist physikalisch ausgeschlossen, soweit sie nicht etwa durch organische Schutzkolloide (Eiweiß) geschützt sind.

Typische untermeerische Zersetzungsprodukte sind der Rote Tiefseeton (vgl. S. 410) und die sogenannten Palagonite, die fast ganz in wasserhaltige Silikate umgewandelte Basalttuffe darstellen und die in Salzsäure fast vollständig löslich sind.

Diese interessante Umwandlung der basischen vulkanischen Gläser in salzsäurelöslichen Palagonit zeigen die folgenden Analysen:

	1. Challenger Station 276 im Südpazifischen Ozean 4298 m Tiefe		2. Vidoe bei Island	
	a. Schwarzes Glas mit Olivinkristallen	b. Palagonit- Rinde des Glases	a. Wenig zersetzte Reste im Palagonit („Sideromelan“)	b. Palagonit gemengt mit („Sideromelan“)
SiO_2	46,76	44,73	44,35	41,03
Al_2O_3	17,71	16,26	13,14	10,77
Fe_2O_3	1,73	14,57	22,88	21,47
FeO	10,92	—	—	—
MnO	0,44	Mn_2O_3 2,89	—	—
CaO	11,56	1,88	8,44	6,86
MgO	10,37	2,23	4,07	3,79
K_2O	0,17	4,02	0,70	1,09
Na_2O	1,83	4,50	2,19	1,64
H_2O	—	9,62	4,23	13,55
	101,49	100,64	100,00	100,20

1. nach K. Andréé, Geologie des Meeresbodens II. 1920, S. 335.

2. nach H. Rosenbuch, Elemente, 3. Aufl. 1910, S. 407.

¹⁾ G. Linck, N. Jahrb. Min. 1903. B. Bd. 16, S. 495—513.

Die Palagonitbildung erfolgt also unter Wegführung von SiO_2 , CaO und MgO und Oxydation des zweiwertigen Eisens und Mangans. Auch in großen Meerestiefen ist meist genügend Sauerstoff dazu vorhanden. Die starke Aufnahme von Wasser, die Anreicherung von K_2O und die Löslichkeit der Palagonitsubstanz in Salzsäure zeigen, daß es sich bei dieser Umwandlung um gelartige Körper handelt von zeolithähnlichen Eigenschaften, wie sie ähnlich auch bei der tonigen Verwitterung entstehen; durch den hohen Elektrolytgehalt des Meerwassers ist eine Wanderung der Kolloide unmöglich. Als Neubildungen dieser Zersetzungsprodukte finden sich am Meeresboden außerdem Zeolithe, besonders Philipsit.

Im allgemeinen sieht man nach dem Vorgang von Murray¹⁾ auch die oft massenhaft auf dem Boden der Tiefsee auftretenden Manganknollen und die Überzüge von Mangan auf den Bestandteilen am Meeresboden als Zersetzungsprodukte der vulkanischen Aschen an. Indessen scheinen die auf diese Weise angehäuften Manganmengen im Verhältnis zum Mangangehalt der vulkanischen Aschen usw. recht erheblich und ein Teil des Mangans wenigstens dürfte ebenso wie das für die Bildung des Glaukonits (vgl. S. 457) verbrauchte Eisen aus terrigenen Verwitterungslösungen stammen. Da aber die löslichen Manganverbindungen (Karbonat und Sulfat) langsamer dissoziieren als die entsprechenden Verbindungen des Eisens, so kann das Mangan auch weiter in den offenen Ozean hinausgelangen und sich in größeren Tiefen ansammeln als das reaktionsfähigere Eisen.

¹⁾ J. Murray, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 1876, Bd. 9, S. 255.

Vgl. Challenger Report, Deep. Sea deposits. 1891, S. 341—378.

J. Murray u. Irwine, Transact. Roy. Soc. Edinburgh. 1895, Bd. 37, S. 721.

Fünfter Teil.

Die Bildung der Sedimente.

Physikalische Sedimentation.

Ist ein Gestein durch Vorgänge der Verwitterung aufgelockert, so beginnt auf der Oberfläche eine Art natürlicher Aufbereitung, eine Umlagerung der Bestandteile, durch Wind, Regen und fließendes Wasser; als deren Endprodukt bleiben aber schließlich stets nur Mineralien und Mineralaggregate übrig, die gegen die jeweils herrschenden Verwitterungseinflüsse widerstandsfähig sind.

Wind- (äolische) Sedimente.

1. Sanddünen.

Der Wind ist das schwächste dieser Aufbereitungsmittel; er ist nur imstande Staub und Sand zu verfrachten je nach der Windstärke; alles gröbere Material läßt er im allgemeinen zurück. Durch die Gebläsewirkung des geschleuderten Sandes ist starker Wind allerdings imstande, an der weiteren Zerstörung des festen Gesteins mitzuhelfen.

Da aber nicht nur das grobe Material, sondern auch alle spezifisch sehr schweren Mineralien im allgemeinen auch in kleinen Körnchen von solchem Windtransport ausgeschlossen sind, so können sich natürlich im Rückstand solcher Windaufbereitung auch nutzbare Mineralien anreichern. Solche „äolischen“ oder „Windseifen“ werden z. B. an westaustralischen Goldgängen erwähnt; in deren näherer Umgebung konnte eine auf diese Art entstandene Anreicherung des Goldgehaltes im Verwitterungsschutt festgestellt werden¹⁾.

Für den Windtransport ist es zunächst nötig, daß das der Ausblasung anheim fallende Gebiet nicht etwa durch eine zusammenhängende Pflanzendecke geschützt ist; in dieser Beziehung besonders günstige Gebiete finden sich besonders an Meeresküsten und im Binnenlande in Trockengebieten, besonders in den Wüsten und Halbwüsten.

¹⁾ H. C. Hoover, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1899, Bd. 28, S. 762—763.
T. A. Rickard, ebenda, S. 480—537.

Die Bewegung der Gesteinspartikel entspricht in gewissen Grenzen der im fließenden Wasser. Der Grad der Fortbewegung setzt sich auch hier zusammen aus der horizontalen Kraft, die aus der Geschwindigkeit des bewegenden Mediums resultiert und die gehemmt wird durch die Anziehung der Erde, also Eigengewicht des zu bewegenden Körpers.

Der Unterschied zwischen dem Transport im Wasser und dem in der Luft liegt in dem geringen spezifischen Gewicht und der geringen inneren Reibung der Luft gegenüber dem Wasser, dadurch sinken die Bodenbestandteile in der Luft sehr viel schneller zu Boden und die mechanische Aufbereitung ist sehr viel unvollkommener als im Wasser.

Ferner ist die Windwirkung verschieden, je nachdem ob die Gesteinsteilchen auf einer horizontalen Ebene oder auf einer geneigten Fläche liegen und ob die Fläche in der Windrichtung oder gegen dieselbe geneigt ist.

Je nach der Stärke und Bewegungskraft des Windes richtet sich also die Größe der transportierten Partikel; kleine und spezifisch leichte werden selbstverständlich schneller und weiter fortgeführt als größere; ferner ist die Windstärke nie auf lange Zeit gleichmäßig, sondern sie wechselt außerordentlich; läßt die Windstärke nach, so sinken die schweren Körner sofort zu Boden und zwar sehr viel schneller als im Wasser, da die innere Reibung und Dichte der Luft ja sehr viel geringer ist als die des Wassers. Dadurch wird eine Sortierung des vom Winde bewegten Verwitterungsmaterials bedingt, die mit der durch Wasser bewirkten in gewissen Grenzen durchaus zu vergleichen ist.

Die wesentlichste Trennung der Mineralpartikel ist die in Sand und Staub. Der Sand häuft sich meist nicht allzuweit von seinem Ursprungsort an, während der Staub z. B. außerordentlich weite Reisen antreten kann.

Sokolow¹⁾ stellte einige Untersuchungen über das Verhältnis der Größe der bewegten Sandkörner zur Windstärke an, wobei stillschweigend vorausgesetzt ist, daß Quarzkörner mit einem spezifischen Gewicht von etwa 2,6 bewegt werden; andere spezifisch schwerere Mineralien würden ganz andere Zahlen liefern; die Zahlen können natürlich nur sehr unvollkommene Anhaltspunkte liefern.

Windstärke	Durchmesser der Sandkörner
4,5— 6,7 m/Sek	0,25 mm
6,7— 8,4 „	0,50 „
9,8—11,4 „	1,0 „
11,4—13,0 „	1,5 „

Der aus den verwitterten Gesteinen ausgeblasene oder vom Meer ans Ufer gespülte Sand wird vom Winde zu Hügelzügen zusammengeweht, die

¹⁾ N. A. Sokolow, Die Dünen, ihre Bildung, Verbreitung usw. Deutsch von A. Arzruni, Berlin, Springer 1891, S. 12, 279 u. 288.

als „Dünen“ bezeichnet werden und die gelegentlich Gebiete von großer Ausdehnung bilden können.

Die Literatur über die Bildung, den Bau und die Bewegung der Dünen ist sehr umfangreich; sie ist im wesentlichen zusammengefaßt in der ausgezeichneten Übersicht von S. Passarge, Die geologische Wirkung des Windes in Salomon, Grundzüge der Geologie I. 1924, S. 653—714.

Siehe auch Blanc, Note sur la formation des dunes sahariennes Compt. rend. Soc. geogr. Paris 1890; Chohnoky, Die Bewegungsgesetze des Flugsandes, Foldtani Köpöni, 1909, Bd. 32, F. Solger, Studium über norddeutsche Inlanddünen. Forsch. z. Deutsch. Landes- und Volkskunde. Bd. 19, Stuttgart 1910; Das Dünenbuch, Berlin.

Die meisten Sandanhäufungen bestehen ganz vorwiegend aus Quarzkörnern, denen sich andere Mineralien, besonders der im spezifischen Gewicht ähnliche Orthoklas, in geringer Menge zugesellen, während schwere Mineralien (Hornblende, Augit, Granit, Rutit, Zirkon, Magnetit) im allgemeinen nur verschwindend geringe Bruchteile des Bestandes bilden. Besonders eingehend sind die Untersuchungen gewesen, die J. W. Retgers¹⁾ an den Dünensanden von Holland angestellt hat in bezug auf ihre mineralogische Zusammensetzung. In ihnen macht der Quarzgehalt etwa 90—95% der gesamten Bestandteile aus. Daneben fanden sich geringe Mengen von Orthoklas, Granat, Augit, Hornblende, Turmalin, Epidot, Staurolith, Rutil, Zirkon, Magnetit, Imenit, Kalkspat und Apatit.

Sandige Strandsedimente werden teils von den Strömungen ans Ufer gespült, teils entstehen sie durch die Brandung; daher wechselt oft ihre Zusammensetzung mit dem Gestein der Küste. Quarz und andere besonders widerstandsfähige Mineralien widerstehen den chemischen und physikalischen Einwirkungen der Brandung am längsten, daher besteht der Strand sand meist aus Quarz, Granat und Magneteisen; gelegentlich wird im Sande auch ein Edelmetallgehalt angereichert, wie z. B. in den marinen Goldseifen am Kap Nome.

Von besonderem Interesse sind gewisse an schweren Mineralien besonders reiche Dünensande, wie sie z. B. Keilhack²⁾ von der Südspitze von Ceylon beschrieben hat.

Die Dünensande von Ceylon sind an den größten und den feinsten Korngrößen auffällig reicher, als die üblichen Quarzsanddünen. Das spricht einerseits dafür, daß die geringen Korngrößen vorzugsweise aus den spezifisch schwersten Bestandteilen bestehen, andererseits sind offenbar die für den Transport zur Verfügung stehenden Windstärken sehr viel größer als die, die die Ostseedünen gebildet haben.

¹⁾ J. W. Retgers, Ann. Ecole, Polytechn. Delft. 1891, Bd. 7, S. 1—50.

²⁾ K. Keilhack, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1915, Bd. 67, Abh. S. 47—56.

2. Staubsedimente.

Sedimentation von mineralischem Staub in kleinen Mengen durch Lufttransport findet auf den Festlandsgebieten überall statt. Wo der Boden nicht durch eine zusammenhängende Pflanzendecke geschützt sind, hebt schon eine relativ geringe Luftbewegung feine Bodenteilchen in die Höhe und sedimentiert sie an anderen Stellen. In trockenen Zeiten im Frühjahr, Herbst und Winter kann man das auch in unseren Breiten beobachten. In den tropischen und subtropischen Steppengebieten werden in der Trockenzeit durch die aufsteigende Luftströmung in der Mittagszeit die feinsten Staubteilchen in die Höhe entführt; sie bewirken dann eine oft stark bemerkbare Trübung der Luft gegen den Horizont; teilweise während der Nacht, teils erst durch die ersten Regen werden diese hoch in die Atmosphäre gehobenen Teilchen wieder sedimentiert und gelegentlich weit von ihrer ersten Lagerstätte.

Durch längere Zeit andauernde, in stets gleicher Richtung wehende Winde werden solche Staubmassen in größtem Maßstabe aus dem Verwitterungsboden ausgeblasen und verfrachtet. Besonders bekannt ist der große Staubfall vom 9. bis 12. März 1901¹⁾, dessen Material aus dem südalgerischen Küstengebiet stammte, und der namentlich stark in Südeuropa bemerkbar war, der aber bis nach Dänemark und Rußland beobachtet worden ist, der also in der Luft Strecken von fast 3000 km zurücklegte. Die Staubteilchen bestanden aus Quarz, Kalk, tonigen Bestandteilen und Eisenerz, das den Staub rötlich färbte; die Größe der Staubteilchen nahm mit der Entfernung vom Ursprungsort deutlich ab. Die Staubmenge, die damals verfrachtet wurde, ist auf etwa 1,8 Mill. t geschätzt worden.

Wenngleich solche weitausgedehnten Fälle so großer Staubmengen im allgemeinen nicht so häufig sind, so sind sie doch im kleinen nicht selten und nicht unbeträchtlich, wenn gleich natürlich meist lange Zeiträume nötig sind, um Staubsedimente von erheblicher Mächtigkeit zum Absatz zu bringen. Da der Staub natürlich wegen der Kleinheit der Körner stets wieder leicht von seiner Unterlage abgehoben und weiter transportiert und namentlich durch Regen verschwemmt wird, so sind z. B. Pflanzenteppiche nötig, um den Staub auf seiner neuen Lagerstätte festzuhalten. So hat z. B. H. Paul²⁾ berechnet, daß auf den aus Sphagnum bestehenden bayerischen Hochmooren im Jahre etwa 7 bis 13 g Staub je Quadratmeter sedimentiert werden müssen, um den Moosen die Vegetation zu ermöglichen.

¹⁾ G. Hellmann u. W. Meinardus, Abh. Meteorol. Inst. Berlin 1901, Bd. 2, Nr. 1. W. Köppen, Ann. Hydrogr. u. marit. Meteor. 1903, Bd. 31, S. 45—48. E. Herrmann, ebenda 1903, Bd. 31, S. 425—438; 475—483. G. Wellmann, Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin 1913, S. 272.

²⁾ H. Paul, Mitt. Bayr. Moorkulturanst. 1908, H. 2, S. 106—107.

Viele der Ruinenstädte im Innern von Kleinasien z. B. sind durch Staubwehen begraben und da sich bei vielen ungefähr das Alter der Kultur feststellen läßt, so könnte man aus genaueren Untersuchungen der oft mächtigen Staubschicht auf Zeitdauer, Art und Menge der Windsedimentation Schlüsse ziehen. Überhaupt kann man in den kleinasiatischen Halbwüstengebieten flächenhafte Anhäufungen von Gesteinsstaub beobachten, die eine erhebliche Mächtigkeit und Ausdehnung besitzen. Er wird hier von Gräsern festgehalten; in der Regenzeit wächst eine neue Grasdecke durch den angewehten Staub hindurch und bereitet die Möglichkeit für weitere Staubsedimentation vor. Ähnliche Verhältnisse sind in vielen Steppen- und Halbwüstengebieten der Erde bekannt.

Äolische Staubsedimente können sich also besonders da in größerer Mächtigkeit ansammeln, wo rasenbildende Pflanzen, besonders Gräser, die einmal sedimentierten Staubteilchen festhalten und vor weiterem Transport schützen und in der nächsten Vegetationsperiode bereits mit dem weiter wachsenden Wurzelfilz zusammenhalten. Zeitweilig auftretende Regenperioden tragen dazu bei, die Staubsedimente fester zu lagern, gegebenenfalls auch in geringem Maße umzulagern.

In vegetationslosen Wüstengebieten können Staubsedimente sich nur an geschützten Stellen ansammeln.

Besonders günstig sind die großen mehr oder weniger abflußlosen Gebiete mit geringen Niederschlägen, weil in ihnen Umlagerung oder Abtransport durch fließendes Wasser nach Möglichkeit vermindert wird.

Löß.

Das am weitesten verbreitete und daher am besten bekannte Staubsediment ist der Löß. Dieses feinerdige, poröse und leicht zerreibliche, gelblich gefärbte Gestein ist vollkommen ungeschichtet und überzieht in außerordentlich gleichförmiger Ausbildung und Zusammensetzung weite Flächen, die von Frankreich an durch Mitteleuropa hindurch über die nördlichen Balkanländer und die Südhälfte Rußlands, über den Südteil von Sibirien, Persien, Tibet und China bis zum Stillen Ozean hinziehen und eine entsprechende Fortsetzung dieser auffällig einheitlichen Zone findet sich quer durch den mittleren Teil der Vereinigten Staaten von Nordamerika hindurch. Auch auf der südlichen Halbkugel liegt in den Pampas von Argentinien eine ausgedehnte Lößdecke. Überall schließt diese Lößdecke äquatorwärts an die ausgedehnten Ablagerungen des Glazialdiluviums an.

Keilhack¹⁾ berechnet die Oberfläche der vom Löß bedeckten Gebiete der Erde auf 15 Mill. km² und die auf dieser Fläche abgelegte Lößmenge

¹⁾ Vgl. K. Keilhack, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1920. Bd. 72 B, S. 146—167 und die Diskussion S. 161—167.

130 000 km³. Das sind also ganz gewaltige Gesteinsmassen, selbst wenn man nur die Hälfte annimmt.

In China z. B. besitzen die Lößdecken gelegentlich über 500 m Mächtigkeit.

Zusammensetzung des Lösses. Der deutsche Löß besteht ganz vorherrschend (zu 60—70%) aus eckigen, nicht gerundeten Teilchen von Quarz, daneben aus Tonerdesilikaten (10—20%), hauptsächlich Orthoklas und Plagioklas, seltener sind Biotit, Muskovit, Hornblende, Epidot, Disthen, Zirkon, Rutil, Turmalin, Apatit, Staurolit, Zoisit, Granat, selten finden sich Körnchen von Korund, Brookit und Glaukophan¹⁾. Nach P. Werling, Diss. Freiberg i. Br. 1911, (Chemische Untersuchungen über den Löß der Pampas-Formation Argentinien) unterscheidet sich der argentinische Löß vom deutschen in erster Linie dadurch, daß in ihm im allgemeinen Karbonate mehr oder weniger vollständig fehlen, der argentinische Löß ist wesentlich ärmer an Quarz, aber reicher an basischen Feldspaten (Anorthit) und dunklen Gemengteilen (Pyroxen und Hornblende) und enthält reichlich verkieselte Pflanzenzellen. Dazu kommt bei allen Lößarten ein erheblicher Gehalt an Kalk, der zwischen 10 und 25% schwankt; der Kalk tritt im allgemeinen nicht in Form von Körnchen oder Gesteinssplittern auf, die als mit den übrigen Bestandteilen gleichwertig anzusehen wären, sondern er bildet feine Rinden und Überzüge auf den anderen Körnchen und wirkt als eine Art Bindemittel, durch das der Löß grobenteils seine Fähigkeit erhält, haltbare vollkommen senkrechte Wände zu bilden. Ziemlich häufig findet sich ein Kalküberschuß in Form von unregelmäßigen Konkretionen im Löß ausgeschieden, die man als Lößpuppen bezeichnet; ferner in Form von feinen Kalkkrusten, die die Pflanzenwurzeln röhrenförmig umkleiden.

Über den Ursprung dieses Kalkgehaltes sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Im allgemeinen nimmt man wohl mit Recht an, daß der Kalk ursprünglich in Staubform im Löß enthalten gewesen sei und durch Sickerwasser aufgelöst und als Häutchen auf den andern Mineralpartikeln abgeschieden worden sei, zumal in anderen Staubböden ganz erheblich höhere Kalkgehalte vorkommen als im Löß; denn bei vorwiegend trockener Verwitterung kann Kalkstein ebensogut zu Staub zerfallen, wie Silikatgesteine. Die graugelbe Farbe ist bedingt durch feine Häutchen von Brauneisen, die die einzelnen Körner überziehen.

Bei der Verwitterung geht der Löß unter Verlust seines Kalkgehaltes und Bildung von Ton durch Zerfall der Aluminiumsilikate in einen bräunlich gefärbten Lößlehm über, der nicht mehr die lockere Beschaffenheit des ursprünglichen Gesteines zeigt.

¹⁾ J. S. Diller, U. S. Geol. Surv. 1898, Bull. 150, S. 65 fand eine ganz ähnliche Zusammensetzung im nordamerikanischen Löß.

Die mineralogische Zusammensetzung von chinesischem Löß findet sich: Geognost. Jahreshfte, München 1894, Bd. 7, S. 87.

Im folgenden werden einige Analysen von deutschem Löß mitgeteilt:

Magdeburger Börde F. Wahnschaffe, Abh. geol. Spez. Karte von Preußen 1885, Bd. 7, H. 1, S. 34		Rheingebiet Wasenweiler am Kaiser- stuhl W. Meigen u. Schoring Mitt. Bad. Geol. Land. 1914, Bd. 7, S. 561		Haarlaß bei Heidelberg Sauer, Bl. Heidelberg Geol. Spez. Karte Baden 1896, S. 39	
Bhf. Langen- weddingen	Hundisburg	Gesamt- analyse	In Salzsäure löslich		
SiO ₂ . .	67,54	73,16	49,92	2,75	56,35
TiO ₂ . .	—	—	0,52	0,15	—
Al ₂ O ₃ . .	7,33	8,24	6,41	1,11	7,47
Fe ₂ O ₃ . .	2,96	2,14	3,43	2,06	2,41
FeO . .	—	—	—	—	0,70
MnO . .	—	—	—	—	0,06
CaO . .	8,38	6,19	17,48	17,02	13,97
MgO . .	1,51	1,35	3,23	3,10	2,57
K ₂ O . .	2,47	2,48	1,58	0,34	3,66
Na ₂ O . .	1,27		1,01	—	1,30
CO ₂ . . .	7,14	5,28	16,64	15,64	11,66
Glühverlust	1,46	1,16	1,38	1,38	2,37
100,06		100,00	100,60	43,55	102,54

Schlammanalysen ergaben folgende Korngrößen:

	Sand		Staub	Feinstes
	1,0—0,1 mm	0,1—0,05	0,05—0,01	unter 0,01
Hundisburg. . .	1,28	12,36	71,28	15,08
Wasenweiler . .	2,50	21,00	58,80	17,70

Der Löß des Rheingebietes besitzt also mehr feinsandige Teilchen als der der Börde.

Analysen von Löß aus China: Geognost. Jahreshefte 1894, Bd. 7, S. 87.
— Nordamerika: z. B. U. S. G. S. 1885. VI. Ann. Rep. S. 282; 1896. Monograph 27, S. 263; 1899. Mon. 38. — Argentinien: P. Werling, Diss. Freiburg i. B. 1911.

Entstehung. Unter den zahlreichen Ansichten, die über die Entstehung und das Ausgangsmaterial des Lösses geäußert worden sind, hat sich allein die behauptet, die sein erster Erforscher, F. v. Richthofen¹⁾ aufgestellt

¹⁾ F. v. Richthofen, China, 1877, Bd. 1, S. 56—152.

hat; nämlich die Auffassung, daß der Löß ein reines Staubsediment sei, durch Lufttransport und im allgemeinen auf dem festen Land, ohne Mitwirkung von Wasser abgelagert, da er zwar Reste von Landsäugetieren und Landschnecken, nicht aber solche von Wassertieren besitzt.

Seine geologische Stellung innerhalb der Diluvialablagerungen und seine auffällige Abhängigkeit von der Verbreitung des Geschiebemergels legt die Vermutung nahe, daß ein sehr wesentlicher Teil des Lößmaterials ein Verwitterungsprodukt der Geschiebemergelflächen ist, die bei den großen Vereisungen der Diluvialzeit abgesetzt wurden. R. Ganßen¹⁾ hat eine interessante Betrachtung über die mutmaßlichen Verwitterungsbedingungen während der Zeit der Lößbildung veröffentlicht; er nimmt eine aride Verwitterung für den damaligen Boden an, während der sich wesentliche Hydrate bildeten.

Die Frage, ob der Löß nur in der Diluvialzeit gebildet ist, oder ob er sich auch heute noch bilden kann, ist noch immer umstritten; die Entscheidung darüber liegt bei der Definition des Begriffes Löß. Die Beobachtungen v. Richthofens in China dürften unzweifelhaft beweisen, daß in den großen Trockengebieten im Innern des Festlandes auch heute noch äolische Staubsedimente entstehen, die man jedenfalls zum mindesten als lößähnlich bezeichnen muß²⁾.

Staub, der vom Wind ins Wasser getrieben wird, wird dort nicht in lockeren, sondern dicht gelagerten Schichten sedimentiert. Ein Teil des Lösses ist sekundär durch Wasser umgelagert. („Adobe soil“ der Amerikanischen Geologen.)

Die von Keilhack (a. a. O.) vertretene Auffassung, daß in den Erdperioden die vor dem Diluvium liegen, keine mit dem Löß vergleichbaren Gesteine bekannt sind, wird von den meisten Forschern nicht geteilt³⁾.

Zu erwähnen ist noch, daß ein Teil äolischer Sedimente nicht aus der Verwitterungsrinde der Gesteine ausgeblasen wird, sondern unverwittertes Gesteinsmaterial darstellt, das durch Explosionen bei vulkanischen Eruptionen in gröbere und feinere Teilchen zerrissen ist; solche vulkanischen Tuffe und Aschen bilden nicht nur in Vulkangebieten oft ausgedehnte Sedimente, sondern die feinsten Teilchen können, hoch in die Luft geschleudert, oft vom Wind auf außerordentlich weite Entfernungen hin transportiert werden.

¹⁾ R. Ganßen (Gans), *Mitteil. a. d. Labor. d. preuß. geol. Land.* 1922, H. 4, S. 37 bis 46.

²⁾ A. Sauer u. Th. Siegert, *Zeitschr. D. Geol. Ges.* 1888, Bd. 40, S. 575—582, beobachteten z. B. an mehreren Stellen in Sachsen Staubbildungen, die nach Korngröße und chemischer Zusammensetzung dem Löß recht ähnlich sind.

³⁾ Vgl. A. Grabau, *principles of Stratigraphy*, S. 596.

Em. Kayser, *Allg. Geologie*. 1921, Bd. 2, S. 348.

Physikalische Sedimentation im Wasser.

Der größte Teil der Sedimente auf der Erdrinde ist im Wasser abgelagert.

Der Regen ist imstande, namentlich an etwas geneigten Hängen alles lockere Material bergab zu transportieren, die kleinen und leichten Bodenbestandteile schneller als die schweren und großen. Unter geeigneten Umständen wird alles Material, dessen Korngröße vom groben Sand bis zum feinen Staub reicht, und dessen spezifisches Gewicht dem der normalen Gesteine (2,5—3,5) etwa entspricht, in die Wasserläufe geschwemmt, während nur noch grobe Blöcke des verwitternden Gesteins zurückbleiben. Enthielt das verwitternde Gestein gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige spezifisch besonders schwere, oft schwermetallhaltige Mineralien wie Zinnstein, Magneteisen, so kann ein Teil dieser Mineralien in größeren und kleineren Partien zusammen mit den groben Brocken seines Nebengesteins annähernd am Ort seiner Entstehung liegen bleiben; solche Anhäufungen von Erz bezeichnet man als eluviale Seife.

Altes Gesteinsmaterial, das durch die Gelände- und Niederschlagsverhältnisse in Wasserläufe gelangt, unterliegt hier sofort einer Aufbereitung, deren Grad der Vollständigkeit von der Geschwindigkeit der Wasserbewegung und damit von der Transportkraft des Wassers abhängt. In schnell strömenden Wässern werden große Blöcke gegeneinander gestoßen, gerieben und allmählich zertrümmert. Die groben Brocken werden auf dem Boden des Flußbettes meist rollend fortbewegt, seltener fortgeschoben, reiben sich auf der Unterlage und gegeneinander, und „nutzen sich ab“. Die feineren Bestandteile, Kies, Sand und Schlamm können aufgearbeitet und unter geeigneten Umständen schwebend verfrachtet werden.

Versuche über die Abnützung und Zerstörung von Gesteinsbrocken durch Wassertransport sind mehrfach angestellt worden. A. Daubrée¹⁾ drehte eckige Gesteinsbruchstücke mit Wasser in einer Trommel; zunächst wurden dabei die Kanten abgeschliffen und der Materialverlust war im Anfang sehr groß; sobald aber die Gerölle abgerundet sind, verlieren sie nur noch sehr wenig Material; Daubrée fand, daß das Hauptprodukt der gegenseitigen Abreibung fester Gesteine nicht etwa Sand ist, sondern meist Schlamm; und zwar werden Silikate, namentlich Feldspäte meist sehr schnell und fein zerrieben, während der Quarz der Zerstörung mehr Widerstand leistet und zunächst zu sandigen Bestandteilen zerfällt.

Sehr instruktiv sind auch die Versuche von Erdmann²⁾; dieser ließ in

¹⁾ A. Daubrée, Experimentalgeologie, deutsche Ausgabe, Braunschweig 1880, S. 292.

²⁾ E. Erdmann, Geol. Fören. Förh. Stockholm 1879, Bd. 4, S. 407.

einem gepflasterten Trog eckige Gesteinsbruchstücke mit Wasser in schaukelnder Bewegung gegeneinander wirken; er berechnete den auf diese Weise von den Geröllen zurückgelegten Weg und fand dabei für die Abnutzung folgende Werte:

Erster Versuch mit eckigen Bruchstücken; zurückgelegter Weg 6,88 km

	Anzahl der Steine beim Beginn des Versuches.	Ihr mittl. Gewicht.	Mittl. Ge- wichtsverlust eines Steines je 1 km	Anzahl der Gerölle am Schluß des Versuches.
Granit	57	36,54 g	0,30%	60
Orthoceraskalkstein . .	50	61,22	1,29	72
Körniger Kalk	68	40,01	0,92	77
Kambr. Sandstein . . .	50	36,36	0,72	53
Rhätischer Sandstein .	42	40,48	5,85	—
Tonschiefer	45	24,55	1,59	56

Zweiter Versuch mit den bereits abgerollten Bruchstücken. Zurückgelegter Weg 13,57 km

Granit	45	28,53	0,42	47
Orthoceraskalk	51	26,18	1,83	66
Körniger Kalk	51	24,43	1,43	54
Kambr. Sandstein . . .	29	21,24	0,75	30
Rhätischer Sandstein .	25	12,96	7,38	—
Tonschiefer	40	11,38	3,16	52

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Gerölle der einzelnen untersuchten Gesteine die folgenden Wegstrecken theoretisch zurücklegen müssen, um völlig zerstört zu werden:

Granit	Brocken von je 36 g mittlerem Gew. 278 km			
Orthoceraskalk	„	„	„ 61 g	„ „ 64 km
Körniger Kalk	„	„	„ 40 g	„ „ 85 km
Rhät. Sandstein	„	„	„ 40 g	„ „ 15 km
Tonschiefer	„	„	„ 24 g	„ „ 42 km

Als Endprodukt der Zerstörung erhielt Erdmann ebenso wie Daubrée vorwiegend feinen Schlamm, aus dem gewisse Substanzen in echte Lösung gehen (vgl. S. 269).

Die Fortbewegung der Gerölle wird durch die Stoßkraft P des Wassers veranlaßt; diese ist gekennzeichnet durch die Formel

$$P = E \cdot \frac{v^2}{2g} \cdot F \cdot d$$

worin E = Koeffizient, abhängig von der Gestalt des Gerölls (bei Kugeln $E = 0,7886$),
 v = Fließgeschwindigkeit des Wassers,
 g = Beschleunigung der Schwerkraft ($= 9,81$ m),
 F = Querschnitt des Gerölls (bei Kugeln $= r^2 \pi$)
 d = Gewicht eines m^3 Wasser ($= 1000$ kg)

Dieser leicht zu errechnenden Stoßkraft setzt das Geröll aber einen Widerstand entgegen, der proportional ist seinem Gewicht und der bei der Fortbewegung entstehenden Reibung ist. Die Größe des Reibungswiderstandes hängt von der Form des Gerölls und der Unterlage ab; ist diese glatt und eben, so ist die Reibung geringer als auf unebener Unterlage.

Die größeren Sedimente werden also im allgemeinen wesentlich langsamer transportiert als das Wasser. Aber Airy¹⁾ fand, daß das Gewicht gleichgestalteter Gerölle entsprechend der sechsten Potenz der Flußgeschwindigkeit wächst. Wenn sich also die Bewegungsgeschwindigkeit der Strömung verdoppelt, so können Gerölle vom 64 fachen des Gewichtes bewegt werden, das von der einfachen Wassermenge vorher bewegt wurde. Diese Beobachtung ist für die Erklärung des Transportes von großen Gerölln bei Hochwasser und für die Aufbereitung an Stellen erhöhter Wassergeschwindigkeit im Flußlauf von großer Bedeutung (Ablagerung grober Sedimente an Stellen hoher Wassergeschwindigkeit, feiner Sedimente an solchen mit geringer Fließgeschwindigkeit). Durch zeitweiliges Nachlassen der Transportkraft des Wassers und spätere unvollständige Umlagerung können grobe Sedimente mit feinkörnigen, in allen Graden vermengt werden.

Die in einem Flußlauf einmal abgesetzten Sedimente bleiben nicht endgültig liegen an Ort und Stelle, sondern bewegen sich langsam und ziemlich regelmäßig flußab. So fand Penck²⁾, daß die Sand- und Schotterbänke der Donau bei Wien in 7 Jahren etwa 700—1000 m stromab wandern, also im Jahre rund 100 m. Während eines Jahres transportiert die Donau bei Wien etwa 465000 bis 894500 m^3 Sedimente, das sind im Mittel 13 cm^3 auf 1 m^3 Wasser. Penck nimmt danach an, daß die Sedimentführung großer Ströme im allgemeinen nur einige Hunderttausendstel der Wassermenge beträgt. Der Erfolg des dauernden Transportes ist die langsam fortschreitende Zerkleinerung der Gerölle.

¹⁾ G. B. Airy, Minutes of Proceed. Inst. Civ. Eng. London 1864, Bd. 23, S. 227. Diskussion zum Vortrag J. B. Redman.

²⁾ A. Penck, Schriften d. Vereins z. Verbr. Natw. Kenntn. Wien 1891, Bd. 31, S. 21 und 82.

Vgl. auch Grebenau, Dtsch. Bauztg. 1873, Bd. 7, S. 289 über Stand der Schotterbänke am Oberrhein.

A. Penck, Morphologie. 1894, Bd. 1, S. 282 ff. gibt zahlreiche Daten über die Bewegung von Gerölln im fließenden Wasser.

Solange der Fluß in einer Ebene fließt und solange ihm nicht durch die Erosion an seinen Talhängen neues Material zugeführt wird, nimmt die Größe der Gerölle flußabwärts ziemlich regelmäßig ab. „Derselbe Rhein, welcher am Nordrande der oberrheinischen Tiefebene nur noch Sand und kleines Gerölle führt, wird bei seinem Durchbruch durch das rheinische Schiefergebirge wieder mit grobem Geschiebe belastet; noch bei Köln hat er faustgroße Gerölle und erst beim Verlassen des deutschen Reiches wieder dasselbe feine Geschiebe, wie am Ende der oberrheinischen Tiefebene. Die Stufenfolge in der Größe des Materials ist daher nicht zu verkennen und gewiß rührt dieselbe vorzugsweise von der Beschaffenheit der Ufer und zwar nicht nur des Stromes selbst, sondern auch der Nebenflüsse her¹⁾“. Je kleiner die einzelnen Bestandteile, um so weiter werden sie von ihrem Ursprungs-ort entfernt; die feinsten Teile schweben lange Zeit im Wasser, setzen sich sehr schwer ab und werden daher am weitesten befördert.

Eine Abweichung von dieser Regel bilden gewisse schwermetallhaltige Mineralien, zu denen besonders Gold, Platin, Zinnstein, Monazit, Magnet-eisen gehören; durch ihr hohes spezifisches Gewicht werden sie auch in kleineren Körnchen häufig mit Schotter oder Kies sedimentiert, jedenfalls sind die spezifisch schweren Mineralteilchen stets kleiner als die gleichzeitig sedi-mentierten Partikel anderer Mineralien. Wir haben hier den weit ver-breiteten und wirtschaftlich wichtigen Fall der Bildung der alluvialen Fluß-seifen²⁾.

Überall dort, wo sich die Fließgeschwindigkeit des Wassers verringert, werden die bei der verminderten Bewegung nicht mehr transportfähigen Bestandteile sedimentiert; so entstehen Schotter-, Kies- und Sandablage-rungen, bei größerem Gefälle und viel Material Schuttkegel, wenn sich die Wassergeschwindigkeit weiter vermindert, so kann über dem gröberen Mate-rial allmählich sich eine Decke von feinem Schlamm absetzen. Diese Er-scheinung findet sich z. B. in rezenten und fossilen terrestrischen Sedi-menten, die durch einzelne starke Regengüsse in zeitweilig trockenen Ge-bieten entstehen. Die in der Trockenzeit durch vorwiegend physikalische Verwitterung gelockerten Gesteinsbestandteile werden von heftigen Wolken-brüchen der Regenzeit durch die Taleinschnitte schnell und in großer Menge in das Gebirgsvorland geschafft und dort flächenhaft ausgebreitet); zunächst sinken die groben Bestandteile zu Boden, während die feinen Sinkstoffe zunächst suspendiert bleiben und erst allmählich, unter Umständen erst bei der völligen Eintrocknung des Wassers sedimentiert werden; das kann sich alljährlich wiederholen, sodaß wir einen dauernden Wechsel von groben, allmählich feiner werdenden Bestandteilen finden, auf die dann unvermittelt wieder grobes Material folgt.

1) A. Penck, Morphologie der Erdoberfläche. 1894, I, S. 292.

2) Vgl. G. Berg, Zeitschr. f. pr. Geol. 1921, Bd. 29, S. 177—181.

Mündet ein Gebirgsfluß am Fuße des Gebirges in einen See, so wird die Fließgeschwindigkeit auf kurze Entfernung sehr erheblich vermindert; daher muß er an seiner Einmündung in den See sehr erhebliche Sedimentmengen absetzen, deren Bestandteile außerordentlich ungleiches Korn haben können. So schüttete die Reuß¹⁾ in den Jahren 1851—1879 jährlich 146187 cbm Geröll und Sand in den Urner See, die in je 750 Mill. m³ transportiert wurden, also 200 cm³ Sediment in 1 m³ Wasser. Der Bodensee nimmt jährlich²⁾ aus dem Rhein 47000 m³ Sediment, durch die Bregenzer Ache jährlich 87410 m³.

Im wesentlich häufen sich die groben Sedimente (Schotter, Kies, Sand) an den Rändern des Sees, während die feinsten Bestandteile sich nach der Mitte des Sees hin absetzen.

Transport und Sedimentation kleiner Teilchen.

Soweit die groben Gerölle nicht durch Sedimentation dem Wassertransport für mehr oder weniger geologisch lange Zeiträume entzogen werden, sind sie bei ihrer Wanderung im Flußbett einer ständigen mechanischen Abnutzung und schließlich Zerstörung ausgesetzt, als deren Endprodukt schließlich „Schlamm“ übrig bleibt, und die von den großen Flüssen in die großen Seen oder ins Meer hinausgeführten anorganischen Sinkstoffe haben also im allgemeinen feines bis feinstes Korn, das größtenteils bis zu kolloiden Zerteilungen hinabgeht.

Diese feinsten, als „Schlamm“ bezeichneten Teilchen und auch feine Sandkörner sinken selbst in ruhigem Wasser nur sehr langsam zu Boden. Im allgemeinen verhindert fließendes Wasser durch die in ihm vorhandenen strudelnden und aufsteigenden Strömungen das Absitzen des feinen Schlammes und je nach der Menge und Geschwindigkeit des fließenden Wassers können Teilchen unterhalb einer gewissen Korngröße überhaupt nicht mehr zu Boden sinken.

Von Wichtigkeit ist dabei auch die Temperatur des Wassers, weil kaltes Wasser mit seiner größeren Dichte feine Teilchen natürlich leichter in der Schwebe hält als warmes Wasser, das ja spezifisch leichter ist.

Zum vorübergehenden oder dauernden Absatz können diese feinen Bestandteile erst dort kommen, wo die dauernde Fortbewegung des Wassers auf ein Minimum herabgesetzt ist oder ganz aufhört, und die kolloiden Zerteilungen setzen sich selbst dann ohne äußere Einwirkung kaum zu Boden.

Stockes³⁾ hat bereits 1845 die bekannte Formel aufgestellt, nach der

¹⁾ A. Heim, Jahrb. Schweizer Alpenklub 1878/79. Bd. 14, S. 371.

²⁾ J. Wey, Schweizer Bauzeitung 1887. Bd. 9, Nr. 6.

³⁾ Stockes, Cambr. Phil. Trans. 1847, Bd. 8, S. 287. 1851, Bd. 9, S. 8. Vgl. Smoluchowski, Int. Congr. Mathem. 1912. Aug.

man die Fallgeschwindigkeit solcher sehr kleinen Teilchen im Wasser berechnen kann:

$$W = 6 \pi \eta r v$$

worin W der Widerstand der Flüssigkeit
 η die innere Reibung der Flüssigkeit,
 r der Radius des Teilchens,
 v die Fallgeschwindigkeit des Teilchens angibt.

Ist das spezifische Gewicht des Teilchens $= \varrho$, das der Flüssigkeit ϱ_1 und g die Gravitationskonstante, so läßt sich die auf das Teilchen wirkende Schwerkraft P ausdrücken als

$$P = \frac{4}{3} r^3 \pi (\varrho - \varrho_1) g$$

und sobald das Teilchen eine gleichförmige Fallgeschwindigkeit erreicht hat, wird

$$W = P;$$

also

$$6 \pi r \eta v = \frac{4}{3} r^3 \pi (\varrho - \varrho_1) g$$

oder umgeformt

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\varrho - \varrho_1) g}{\eta}$$

Das spezifische Gewicht (ϱ) der Gesteine ist leicht zu bestimmen und kann im Mittel zu 2,5 angenommen werden. Das des Wassers bei 4° C ist $= 1$; η des Wassers wechselt mit der Temperatur (vgl. S. 271); g ist bekanntlich $= 9,81$ m.

Wenn man also die Fallgeschwindigkeit des Teilchens kennt, so kann man nach dieser Formel ohne weiteres die Teilchengröße errechnen.

$$r = \sqrt[3]{\frac{9 v \eta}{2 g (\varrho - \varrho_1)}}$$

Das ergibt unter Voraussetzung eines mittleren spezifischen Gewichtes von 2,5 für den Schlamm

$$r = \sqrt[3]{\frac{v \cdot \eta}{327}}$$

Da, wie bereits gesagt, η mit steigender Temperatur abnimmt, so erfolgt also die Sedimentation um so schneller, je höher die Temperatur.

Voraussetzung der Formel ist, daß es sich um kugelförmige Teilchen handelt, was aber durchaus nicht immer der Fall ist. Odén¹⁾ hat nun bei Untersuchungen über Sedimentationsvorgänge versucht, die Größe einer

¹⁾ S. Odén, Koll. Zeitschr. 1920, Bd. 26, S. 100; Bull. Geol. Inst. Upsala. 1916, Bd. 16, S. 15—54.

Kugel zu errechnen, die ebenso schnell fallen würde, wie ein anderes geformtes Teilchen; es gelang aber bisher nur, diese Beziehungen für Teilchen von der Form eines Rotationsellipsoids festzulegen; für anders geformte Teilchen sind sie noch unbekannt. Trotzdem kann man auch für diese die Stockesche Formel in erster Annäherung als Notbehelf benutzen.

Da also nicht alle Teilchen annähernd kugelförmig sind, so hängt die Fallgeschwindigkeit von Gestalt und „Fallage“ des Teilchens ab; Teilchen verschiedener Größe können also gleichzeitig am Boden anlangen und man kann annähernd ihre mittlere Größe berechnen.

Während Odén fand, daß die obere Grenze für die genaue Anwendbarkeit der Formel für Quarzkugeln in Wasser bei $r = 85 \mu$, also bei einem Teilchendurchmesser von 0,15 mm liegt, gilt sie nach den Erörterungen von Nordlund¹⁾ ebenso für makroskopisch feste Teilchen wie für mikroskopische und submikroskopische feste und flüssige Teilchen.

Während im Süßwasser die Sedimentation der feinen Korngrößen annähernd nach der Stockesschen Formel vor sich geht, tritt im Meerwasser mit seinem hohen Elektrolytgehalt eine flockende Einwirkung²⁾ auf die Teilchen hinzu, die also eine Vergrößerung der Teilchen verursacht und die Korngrößen werden nicht so scharf gesondert wie im Süßwasser. Andererseits hat das Meerwasser ein höheres spezifisches Gewicht als Süßwasser; dadurch wird die Sedimentation verlangsamt und die Möglichkeit des Transportes durch Meeresströmungen ist gegeben.

Weiterhin sind im Wasser meist massenhaft feine Luftbläschen enthalten und die kleinen Mineralteilchen können sich an diese anhängen und so ziemlich lange der Sedimentation entgehen oder gar transportiert werden. Haber und Jaenicke³⁾ nehmen z. B. auf Grund ihrer Untersuchungen an, daß die 0,003 mg Gold, die durchschnittlich im m³ Rheinwasser⁴⁾ als feste Partikelchen vorhanden sind, von Gasbläschen oder organischen Substanzen getragen werden. Ein Gasbläschen von 9μ Durchmesser kann ein Goldteilchen von $3 \cdot 10^{-9}$ g schwebend erhalten.

Thoulet⁵⁾ hat auf Grund experimenteller Untersuchungen für Globigerinenschalen und für Tonteilchen die Fallgeschwindigkeit im Meerwasser zu errechnen versucht und für die letzteren eine Sedimentation von 40 mm je Stunde errechnet; die für Globigerinen schwankte zwischen 37,8 mm je Sekunde für Schalen von 0,75 mm Durchmesser und 7,0 mm für solche von

¹⁾ Nordlund, Diss. Upsala 1918, zitiert nach H. Freudlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 1923, S. 552.

²⁾ Die mehrwertigen Elektrolyte wirken natürlich sehr viel stärker flockend als die einwertigen vgl. G. Bodländer, N. Jahrb. Min. 1893. 2. S. 147.

³⁾ F. Haber und J. Jaenicke, Zeitschr. anorg. Chem. 1925, Bd. 147, S. 156—170.

⁴⁾ Nach Haber und Jaenicke ist etwa doppelt so viel Silber im Rheinwasser.

⁵⁾ J. Thoulet, Ann. des Mines. 1891, S. 33; C. rend. 1905, Bd. 141, S. 669.

0,12 mm Durchmesser, die Zahlen sind aber wohl bei der Zunahme der Dichte des Meerwassers mit der Tiefe nicht für die Praxis anwendbar, zumal schon durch geringe Strömungen im Meerwasser die Sedimentation völlig aufhören kann. Wie langsam die Sedimentation unter Umständen, z. B. wenn anhaftende Gasblasen oder Hohlräume das spezifische Gewicht des Teilchens vermindern, vor sich gehen kann, zeigt die Beobachtung von Murray und Renard¹⁾, die beobachteten, daß eine Probe von basischem Bimstein ein Jahr und acht Monate brauchte, um auf den Boden eines Versuchsgefäßes zu sinken.

Die von den großen Flüssen ins Meer hinausgetragenen Mengen von Schlamm sind z. T. außerordentlich groß, wie die folgenden wenigen Beispiele zeigen:

Jährliche Schlammführung einiger Flüsse nahe der Mündung (in Mill. t)

Elbe ²⁾	0,63	Yangtse ³⁾	530
Rhein ²⁾	4,05	Nil ⁴⁾	51,4
Rhone ²⁾	7,06	Mississippi ⁵⁾	370
Donau ²⁾	82,06	Amazonenstrom ¹⁾ . .	etwa 1000
Indus ²⁾	446,23		

Schuch⁷⁾ machte darauf aufmerksam, daß die Berechnung der von der Elbe in die Nordsee geführten Schlammengen Schwierigkeiten bereitet, da durch Ebbe und Flut die Schlammteilchen unzählige Male flußauf und flußab transportiert werden, ehe sie im Meere sedimentiert werden. Das gleiche gilt natürlich auch für andere Flüsse, deren Mündung im Bereich großer Niveaudifferenzen zwischen Ebbe und Flut liegt.

Interessant ist der außerordentlich starke Wechsel in der chemischen Zusammensetzung der Schlammabsätze in der Elbmündung⁸⁾, die größtenteils dadurch bedingt sind, daß je nach den Strömungsverhältnissen an einem Ort mehr sandige, am anderen mehr tonige Bestandteile abgesetzt werden. Der Tongehalt in den von Schuch⁷⁾ untersuchten Schlickproben schwankt zwischen 18,8 und 79,2%. Berechnet man die Zusammensetzung der tonhaltigen Teilchen allein, so zeigt ihre Zusammensetzung geringere Differenzen,

¹⁾ Zitiert nach K. Andree, Geol. d. Meeresbodens II. 1920, S. 324.

²⁾ A. Penck, Morphologie der Erdoberfläche. Bd. 1, 1894, S. 303.

³⁾ K. Keilhack, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1914, Bd. 55, M, S. 326.

Nach Guppy, Nature 1880, Bd. 20, S. 486 nur 253 Mill. t.

⁴⁾ A. Chélu, Le Nil, le Soudan, l'Egypte. 1891, S. 177.

⁵⁾ A. Humphreys u. H. Abbot, Rep. on physics and hydraul. of Mississippi river. 1876, S. 148.

⁶⁾ F. Katzer, Geologie des unteren Amazonasgebietes, Leipzig 1903. S. 46.

⁷⁾ F. Schuch^t, Jahrb. preuß. geol. Land. 1904, Bd. 25, S. 431—465.

⁸⁾ F. Schuch^t, a. a. O., S. 446.

und die Ähnlichkeit der Zusammensetzung des Yangtseschlammes und eines Schlickes aus dem Gebiet der Elbe bei Tangermünde, die beide Keilhack (a. a. O. S. 327) mitteilt, mit der S. 411 mitgeteilten Durchschnittsprobe von 52 „terrigenen Tonen“, ist auffallend.

Selbstverständlich stellen die Schlammteilchen kein unverändertes Gesteinsmaterial dar, das nur mechanisch zerrieben ist, sondern sie haben natürlich allerlei chemische Einwirkungen durch Wasser erlitten, wie Auslaugung eines Teiles ihrer löslichen Bestandteile und z. T. chemische Umbildung. Insbesondere der Kolloidton-Anteil dürfte z. T. wenigstens erhebliche Umsetzung erlitten haben, soweit er nicht schon ein terrigenes Verwitterungsprodukt darstellt. Im übrigen ist zu berücksichtigen, daß kurze Wasserläufe in ihrer Trübe die Zerstörungsprodukte eines kleinen Gebietes führen, also chemisch sehr wechselnde Zusammensetzung aufweisen müssen. Je größer das Einzugsgebiet eines Stromes ist, um so mannigfaltiger sind die Gesteine, die vom Wasser zermahlen und fortgeführt werden; es ist daher zu erwarten, daß die Schlämme der großen Ströme untereinander ähnliche Zusammensetzung haben.

Wenn die Flußtrübe ins Meer gelangt, so wird sie allmählich sedimentiert, sie wird zum Schlick, nach dichter Lagerung zum Ton, der in der Nähe der Flußmündungen stellenweise erheblichen Sandgehalt aufweisen kann; je weiter ins Meer hinaus, um so reiner wird meist der Ton.

Während der Sedimentationsvorgänge im Meere wird das dem Lande entstammende Material mit absterbendem Plankton und dessen teils kalkigen, teils kieseligen Schalen, sowie mit den Resten anderer Lebewesen vermischt; diese organische Materie entwickelt bei ihrer Zersetzung mit Hilfe von Schwefelbakterien¹⁾ Schwefelwasserstoff, schaffen also ein stark reduzierendes Medium, in dem die vorhandenen Ferri- in Ferroverbindungen umgewandelt werden; insbesondere entsteht häufig Schwefeleisen, das nicht selten kleine Kügelchen bildet. Doß²⁾ bezeichnete diese Form des Fe S_2 als Melnikowit. Solche Schwefelwasserstoff- und Schwefeleisenbildung ist ebenso im Schlick der Nordsee wie im Schwarzen Meer³⁾ beobachtet; auch Bildung von Schwefelkies wird dort beschrieben.

Das Schwefeleisen ist vermutlich neben der im Schlamm vorhandenen organischen Substanz für die dunkle Färbung vieler toniger Sedimente verantwortlich, die an der Luft ihre Farbe meist in grau, braun oder rot verändern.

Die rote Farbe gewisser in der Schelfzone abgesetzter Sedimente kann entweder daher rühren, daß bereits rotes Verwitterungsmaterial in die Flüsse gelangt, wie am Amazonenstrom oder daß im Wasser Sauerstoff in genügen-

¹⁾ Winogradsky, Botan. Ztg. 1887, N. 31—37.

²⁾ B. Doß, N. Jahrb. 1912, Bd. 33, S. 662.

³⁾ N. Andrussow, Guide des excursions VII. Congs géol. Int. 1897, Nr. 29, S. 6.

der Menge gelöst ist, um Oxydation über die reduzierenden Vorgänge vorwalten zu lassen.

Neben den aus der Flußtrübe entstandenen Tonen, von denen der Hauptteil in der Schelfzone der Kontinente abgesetzt wird, nehmen auch andere Komponenten an der Zusammensetzung der vorwiegend physikalischen marinen Sedimente in erheblicher Menge teil. Insbesondere sind es vulkanische Auswurfsprodukte, besonders Aschen, die erhebliche Räume des Meeresbodens bedecken, entweder als Hauptbestandteil der Sedimente, oder als Nebengemengteil. Der Rote Tiefseeton besteht im wesentlichen aus solchem Material. Bimssteine von staubfeinen Partikeln bis zu kopfgroßen Brocken wiegen vor, daneben finden sich vulkanische Gläser und aus ihnen durch untermeerische Zersetzung hervorgegangener Palagonit, Augitandesit, basaltische Gesteine, ferner Körnchen von Magnetit, Hornblende, Sanidin und Plagioklas. Dazu gesellen sich fast stets organische Reste: Kalkteilchen von pelagischen Foraminiferen und Kieselskelette von anderem Plankton.

Vermutlich rühren diese vulkanischen Produkte größtenteils von submarinen Eruptionen her; es ist aber nicht festzustellen, wie hoch der Anteil der Aschen terrestrischer Vulkanausbrüche an der Zusammensetzung dieser Sedimente ist, die durch Wind ins Meer hinausgetrieben wurden.

Auch ins Meer hinausgewehten Landstaub, „kosmischen Staub“ finden wir in Tiefseesedimenten, wie beispielsweise die abgewellten Quarzkörnchen in den Sedimenten im Nordatlantik erweisen; sie werden als „Passatstaub“ gedeutet; ähnliche Vorkommen sind auch aus vielen anderen Tiefseeabsätzen bekannt.

Der Anteil von Sedimenten glazialen Ursprungs kommt außerhalb der Treibeisgrenzen nicht in Frage.

Interessant, daß die unten mitgeteilte Analyse von G. Steiger aus einem Gemenge von 51 Proben von Rotem Tiefseeton der Challenger-Expedition keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem Durchschnitt der in Landnähe abgesetzten, vorwiegend blauen Tonen ergibt. Eine Analyse eines Durchschnitts von 235 Proben von Schlamm aus dem Mississippidelta, ebenfalls von Steiger, ist beigelegt.

In dieser Zusammenstellung sind besonders interessant die geringen Spuren, der Schwermetalle, Cu, Pb und Zn. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Mengen, die von dem kolloiden Tonanteil des Tones und Schlickes während der Sedimentation dem Wasser entzogen wurden; denn im Meerwasser selbst sind diese Metalle kaum nachzuweisen. Hingegen finden sich mehrfach Organismen, in deren Körper nachweisbare Mengen solcher Elemente vorhanden sind¹⁾.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei F. W. Clarke, U. S. G. S. 1924. Bull. 770. S. 122 bis 125.

	Roter Tiefsee- ton Gemenge aus 51 Proben G. Steiger bei F. W. Clarke, U. S. Geol. S. Bull. 616, 1916 S. 514	Terrigener Ton Gemenge aus 52 Proben (4 Proben Grüner Ton, 48 Proben blauer Ton) G. Steiger in U. S. Geol. S. Bull. 591, 1915, S. 264	Schlamm vom Mississippi-Delta 325 Proben G. Steiger in U. S. Geol. S. Bull. 591, 1915, S. 264
SiO ₂	54,48	57,05	69,96
TiO ₂	0,98	1,27	0,59
Al ₂ O ₃	15,94	17,22	10,52
Fe ₂ O ₃	8,66	2,30	3,47
FeO	0,84	2,30	
Cr ₂ O ₃	0,012	0,05	0,01
NiO, CoO	0,039	0,063	0,017
MnO	—	0,12	0,06
MnO ₂	1,21	—	—
MgO	3,31	2,17	1,41
CaO	1,96	2,04	2,17
SrO	0,056	0,03	Spur
BaO	0,20	0,06	0,08
K ₂ O	2,85	2,25	2,30
Na ₂ O	2,05	1,05	1,51
V ₂ O ₃	0,035	0,03	0,02
As ₂ O ₃	0,001	Spur	As ₂ O ₅ 0,0004
MO ₃	Spur	—	—
P ₂ O ₅	0,30	0,21	0,18
S	—	0,13	0,07
SO ₃	—	—	0,03
CuO	0,024	0,016	0,0043
PbO	0,008	0,0004	0,0002
ZnO	0,005	0,0070	0,0010
ZrO ₂	—	—	0,05
C	—	1,69	—
CO ₂	—	—	1,40
F	—	—	0,07
Cl	—	—	0,30
H ₂ O +	7,04	7,17	3,78
H ₂ O —			1,96
Organ. Best.	—	—	0,66
	100,000	99,9964	100,6229

Chemische Sedimentation.

Allgemeines.

Als Produkt der chemischen Verwitterung bleibt ein Teil der ursprünglichen Gesteinssubstanz unlöslich auf seiner Lagerstätte liegen. Ein anderer Teil geht in leicht löslicher Form mit dem Sickerwasser ins Grundwasser und mit diesem durch die Flüsse ins Meer oder in abflußlose Landseen.

Die Hauptmenge dieser aus den Gesteinen gelösten Bestandteile besteht aus den Kationen Ca, Mg, K, Na, zu denen hauptsächlich die Anionen Cl, SO_3 , CO_2 treten. Andere Kationen wie Si, Fe usw. sind im Grundwasser und in Flußwässern fast stets nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Nun ist es lange bekannt, daß das Flußwasser die gelösten Bestandteile vorwiegend in Form von Karbonaten führt, untergeordnet in Form von Sulfaten; nur dort finden sich gelöste Sulfate in größerer Menge im Wasser, wo Sulfide (bes. Schwefelkies, Markasit) oder Sulfate (Gips) in großen zusammenhängenden Massen in den Bereich der Verwitterung gelangen, im allgemeinen handelt es sich nur um kleine Mengen, den Ursprung dieser Schwefelsäure haben wir an anderer Stelle (S. 284) besprochen. Dagegen sind Chloride im Grundwasser und in den Flüssen stets nur in geringen Mengen vorhanden. Am besten zeigt das die folgende durchschnittliche Zusammensetzung der Flußwässer, die von Clarke¹⁾ errechnet wurde.

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Durchschnittliche Zusammen- | 4. Wässer von Asien. |
| setzung der gelösten Bestandteile | 5. Wässer von Afrika. |
| der Wässer von Nordamerika. | 6. Durchschnittliche Zusammen- |
| 2. Wässer von Südamerika. | setzung der gesamten Flußwässer |
| 3. Wässer von Europa. | der Erde. |

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CO_3	33,40	32,48	39,98	36,61	32,75	35,15
SO_4	15,31	8,04	11,97	13,03	8,67	12,14
Cl	7,44	5,75	3,44	5,30	5,66	5,68
NO_3	1,15	0,62	0,90	0,98	0,58	0,90
Ca	19,36	18,92	23,19	21,23	19,00	20,39
Mg	4,87	2,59	2,35	3,42	2,68	3,41
Na	7,46	5,03	4,32	5,98	4,90	5,79
K	1,77	1,95	2,75	1,98	2,35	2,12
$(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$. .	0,64	5,74	2,40	1,96	5,52	2,75
SiO_2	8,60	18,88	8,70	9,51	17,89	11,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, 1916, S. 116.

Sehr reichhaltige Zusammenstellungen von Literatur über die Zusammensetzung von Quellen und Flußwässern, von Binnenseen und Meerwasser finden sich bei F. W. Clarke, *The data of geochemistry*, 1916, Bull. U. S. Geol. Surv. 616 (3. Aufl.) S. 68 ff. und bei R. Kremann in *Doelters Handbuch der Mineralchemie* 1918, Bd. 3 I, S. 889—915.

Besonders instruktiv ist die von Clarke¹⁾ angestellte Berechnung der jährlich durch die Flüsse in den Ozean geführten Salzmengen und der im Ozean bereits enthaltenen Mengen dieser Salze.

	Jährliche Salz-Zufuhr der Flüsse in den Ozean (Metr.Tonnen $\times 10^3$)	Im Ozean gelöst (Metr.Tonnen $\times 10^{12}$)
CO ₃	961 350,000	95,6,000,000,000,000
SO ₄	332 030 "	3 553,0 "
Cl	155 350 ..	25 538,0 "
Br	—	86,0
NO ₃	24 614	—
Na	258 357	14 130,0
K	57 982	510,8
Ca	557 670	552,8
Mg	93 264	1 721,0
R ₂ O ₃ (Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ usw.)	75 213	—
SiO ₂	319 170	—
	2 735 000 $\times 10^3$	46 188,0 $\times 10^{12}$

Da die Karbonate am unbeständigsten sind, die Chloride dagegen die stabilsten Verbindungen darstellen, so ist zu erwarten, daß im Meerwasser, das ja schließlich den allergrößten Teil der bei der Verwitterung gelösten Stoffe aufnehmen muß, das Verhältnis gerade umgekehrt sein muß; also die Chloride, die ja besonders leicht löslich sind, müssen überwiegen, die Karbonate müssen zerfallen und entweder ausgefällt, oder in andere Verbindungen übergeführt werden. Die Sulfate, die mehr in ihrem Verhalten zu den Chloriden hinneigen, müssen auch hier etwa zwischen beiden stehen; und das ist in der Tat der Fall. Im Meerwasser haben wir unter den gelösten Salzen überwiegend Chloride, daneben eine ziemlich große Menge von Sulfaten, während die Karbonate einen ganz verschwindend geringen Anteil nehmen; die folgende Gegenüberstellung zeigt das sehr schön:

¹⁾ F. W. Clarke, S. 136, a. a. O.

	Berechnet von J. Roth ¹⁾		Berechnet nach d. Angaben S. 412 und 419	
	Meerwasser Mittel	Flußwasser Mittel	Meerwasser Mittel	Flußwasser Mittel
Karbonate	0,21	60,1	0,47	51,48
Sulfate	10,34	9,9	12,21	17,78
Chloride	89,45	5,2	86,88	8,31
Bromate	—	—	0,44	—
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ }	—	24,8	—	22,43
Phosphate, Nitrate }				
Org. Substanzen }				
	100,00	100,00	100,00	100,00

Fast stets ist der Gehalt an gelösten Stoffen im Grund- und Flußwasser sehr gering, d. h. es handelt sich meist um sehr verdünnte Lösungen; die maximale Löslichkeit wird im allgemeinen bei keinem der gelösten Stoffe erreicht. Es sind in den Wässern an gelösten Salzen im Durchschnitt Mengen enthalten, die zwischen etwa 20 und 200 mg je Liter betragen, höhere Gehalte sind im allgemeinen nicht häufig.

Die Karbonate der einwertigen Metalle sind leicht und in großen Mengen löslich und namentlich ihre Bikarbonate sind ziemlich stabile Verbindungen; die der zweiwertigen Metalle (Ca, Mg, Fe) dagegen werden durch einen stets im Wasser vorhandenen Überschuß an Kohlensäure in Lösung gehalten; das fließende Wasser nimmt die Kohlensäure ständig aus der Luft und aus verwesender organischer Substanz auf; man nimmt daher an, daß diese Kationen in Form von — unstabilen — Bikarbonaten gelöst sind. Entweicht die überschüssige Kohlensäure, was bei Atmosphärendruck und bei Gegenwart von Luftsauerstoff der Fall ist, so werden allmählig Kalk und Magnesium als Karbonate, das Eisen bei genügendem Sauerstoffzutritt als Hydroxyd, sonst auch gelegentlich als Karbonat abgeschieden. Wesentlich beständiger sind die Sulfate, soweit sie leicht löslich sind und nicht, wie das Eisensulfat, leicht dissoziieren; — am beständigsten in der Lösung sind die Chloride.

Die alljährlich von den Flüssen ins Meer getragenen Mengen an gelösten Salzen sind außerordentlich groß. Clarke²⁾ schätzt auf Grund der von ihm

¹⁾ J. Roth, Allg. u. Chem. Geol. 1879. Bd. 1, S. 494.

²⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, S. 115 u. Smithsonian Misc. Coll. 1910, Bd. 56, Nr. 5.

R. B. Dole u. H. Stabler, U. S. Geol. Surv. Water S. Paper 1909, Nr. 234 haben den Salzgehalt der Flüsse der Vereinigten Staaten zusammengestellt.

sorgfältig zusammengetragenen Daten diese Salzmengen, die vorwiegend als Produkte chemischer Verwitterung ins Meer gelangen, folgendermaßen:

Flüsse von Nordamerika im ganzen	474 Mill. metr.Tonnen
„ „ Südamerika „ „	200 „ „ „
„ „ Europa „ „	300 „ „ „
„ „ Asien „ „	588 „ „ „
„ „ Afrika „ „	352 „ „ „

Jährlich also im ganzen 1 914 Mill. metr.Tonnen

die einem Gebiet von etwa 72,5 Millionen km² jährlich entzogen werden. Indem er das gesamte für die chemische Denudation in Betracht kommende Festlandsgebiet der Erde mit etwa 103 Mill. km² annimmt, und die aus der Atmosphäre aufgenommenen CO₂ und NO₃ von der Gesamtmenge abzieht, gelangt er zu dem Ergebnis, daß im ganzen jährlich auf der ganzen Erde 2 491 585 000 metr.Tonnen, also rund 2,5 Milliarden Tonnen an gelösten Stoffen ins Meer gelangen, die aus den Gesteinen an der Landoberfläche durch Verwitterung ausgelaugt werden. Wenn wir der Einfachheit halber die durchschnittliche Dichte dieser Stoffe zu 2,5 annehmen, so würde das eine Milliarde Kubikmeter, d. h. einen Kubikkilometer an gelösten Salzen ergeben.

Eine ältere Berechnung von Penck¹⁾, die sich z. T. auf die noch unvollständigen Zusammenstellungen von Reade²⁾ und Murray³⁾ stützte, war zu der Schätzung von 4,1 Milliarden Tonnen gekommen, die etwa $\frac{1}{6000}$ des von den Flüssen ins Meer geführten Wassergewichtes ausmachen würden.

Wenn auch die Zahlen Clarkes noch mit vielen Unsicherheiten behaftet sind, so dürften sie doch den Tatsachen wohl näher kommen, und es handelt sich jedenfalls um ganz gewaltige Mengen von Salzen, die den Festländern jährlich entzogen werden.

Nun ist das Wasser auf der Erdoberfläche ja in ständigem Kreislauf begriffen, und seine Menge bleibt auf die Dauer geologischer Perioden annähernd die gleiche; die bei der Verwitterung durch Hydratbildung gebundenen Wassermengen werden ersetzt durch juveniles und resurgentes Wasser; es gelangt auch nicht mehr Wasser ins Meer als wieder verdunstet. Dies auf dem Meere verdunstende Wasser ist aber praktisch reines H₂O; die im Meerwasser enthaltenen Salze müssen also in der Lösung zurückbleiben; daraus folgt, daß sich der Salzgehalt des Wassers im Meer und in abflußlosen Seen ganz allmählich anreichern muß.

¹⁾ A. Penck, Morphologie der Erde I. 1894, S. 306—310.

²⁾ T. Mellard Reade, Proc. Liverpool Geol. Soc. 1876—77, Bd. 3, S. 211; auch als Sonderdruck mit dem Titel „Chemical denudation in relation to geological time“.

³⁾ J. Murray, Scott. Geol. Magaz. 1887, Bd. 3, S. 65.

Da ferner das Karbonat und das Sulfat von Calcium sehr viel weniger löslich sind, als die Sulfate und Chloride von Mg, K und Na, so sind in wesentlichen Mengen im Meerwasser nur die Chloride und Sulfate von Mg, K und Cl vorhanden, weil ihre Lösungsgrenze im Ozean bei weitem noch nicht erreicht ist und auch nur in wenigen lokalen Fällen überhaupt erreicht wird. Die in solchen Fällen dem Ozean entzogenen Salzmengen werden im allgemeinen ersetzt durch solche, die in früheren Erdperioden dem Ozean entzogen wurden und später wieder in den Kreislauf der Erosion gelangen.

Man kann also wohl mit Recht annehmen, daß der größte Teil der im Meereswasser gelösten Elemente durch Verwitterungsvorgänge in dasselbe hineingelangt und im Laufe der geologischen Zeiträume in ihm angereichert worden sind.

Clarke¹⁾ hat sogar den Versuch gemacht, aus den jährlich in das Weltmeer gelangenden Natriummengen, die er auf 142521000 Tonnen schätzt, das Alter des Weltmeeres zu berechnen nach der Formel:

$$\frac{\text{Na im Weltmeer}}{\text{Jährliche Na-Zufuhr durch die Flüsse}} = \text{Alter des Weltmeeres}$$

Er gelangt auf diese Weise zu einem Zeitraum von 99143000 oder rund 100 Millionen Jahren.

Wenn die zu Grunde gelegten Zahlen auch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind, so können sie doch als Anhalt benutzt werden.

Während sich fast alle im Weltmeer vorhandenen Elemente ohne Schwierigkeiten aus der Anreicherung der in den Flüssen gelösten Stoffe erklären lassen, bietet das Chlor als einziges eine gewisse Schwierigkeit in dieser Beziehung. Im Flußwasser ist fast stets sehr viel mehr Na vorhanden als Cl, während im Meerwasser umgekehrt mehr Chlor vorhanden ist als Natrium.

Diese Chlormengen können also scheinbar nicht aus den Verwitterungslösungen abgeleitet werden, trotzdem auch in manchen abflußlosen Binnenseen (Gr. Salzsee Utah, Analyse 2, S. 418) das gleiche Verhältnis Na:Cl vorhanden ist, wie im Ozean.

Nun haben wir aber bereits früher erwähnt (S. 198), daß Chlor in den vulkanischen Emanationen in sehr erheblichen Mengen vorhanden ist, sowohl in Form von Chlorwasserstoff als auch von Metallchloriden; unter diesen sind aber die von K und Na bemerkenswert selten.

Da nun im Lauf der geologischen Zeiträume unzählige submarine Vulkanausbrüche stattgefunden haben, so muß zweifellos ein sehr wesentlicher Teil der dabei freiwerdenden Gase sich im Meerwasser gelöst haben, und wenn diese Gase teilweise z. B. aus Eisenchlorid bestehen, so entsteht durch

¹⁾ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616 (Data of Geochemistry). 1916, S. 148. Vgl. dort die von ihm benutzte Literatur.

Hydrolyse Ferrihydroxyd und Chlorwasserstoff, der zur Bildung von stabilen Chloriden benutzt werden kann.

Wenn man also wohl einem Teil des im Meerwasser enthaltenen Chlors magmatischem Ursprung zuschreiben muß, so dürfte es doch viel zu weit gehen, anzunehmen, daß alle Salze des Meerwassers von Anfang an in gleicher Weise magmatischen Ursprungs seien und daß die durch die Flüsse ins Meer getragenen Mengen für die Zusammensetzung des Ozeans nach Art und Menge mehr oder weniger belanglos seien; diese Ansicht hat unter den älteren Autoren, z. B. J. Roth¹⁾, E. Suess²⁾, neuerdings wieder K. Andree³⁾ vertreten.

Als Gegenbehauptung wird angeführt, daß die Zusammensetzung des Wassers der abflußlosen Seen im Innern der Kontinente, das ja das wahre Konzentrat der Flußwässer des Einzugsgebietes darstellt, im allgemeinen eine außerordentlich wechselvolle Zusammensetzung zeigt.

Das ist aber nur mit sehr wesentlichen Einschränkungen richtig und wahrscheinlich stets geologisch begründet.

Zunächst sind eine ganze Reihe von abflußlosen Binnenseen vorhanden — und zu ihnen gehören die bedeutendsten — die eine dem Meerwasser sehr ähnliche Zusammensetzung zeigen und bei einer Reihe von ihnen scheint sogar eine Zufuhr von Chlor durch vulkanische Emanationen kaum in Frage zu kommen; man muß also bei ihnen wahrscheinlich auch das anwesende Cl auf die Verwitterungslösungen zurückführen, wenigstens ist in manchem Fall keine andere Quelle für dieses Element mit ausreichender Begründung heranzuziehen.

Sodann ist zu berücksichtigen, daß alle abflußlosen Binnenbecken nur die Niederschläge eines räumlich relativ sehr begrenzten Gebietes sammeln, und daß am Aufbau dieser Gebiete stets relativ wenige und in den einzelnen Gruppen verhältnismäßig gleichartig zusammengesetzte Gesteine teilnehmen. Daher müssen diese Wässer stets die Zusammensetzung ihres Einzugsgebietes widerspiegeln. Beispielsweise müssen in Seen, die im wesentlichen die Auslaugungsprodukte jungvulkanischer Gesteine aufnehmen, andere Lösungsprodukte vorwiegen (und zwar hier meist Karbonate), als in solchen, deren Einzugsgebiet aus irgend welchen Sedimenten besteht.

Tatsächlich finden wir ein Vorwiegen der Karbonate ganz besonders in den Seen jungvulkanischer Gebiete. Auch die Boratlagerstätten stellen meist offensichtlich Auslaugungsprodukte jungvulkanischer Gesteine oder Absätze heißer Quellen oder vulkanischer Gasaushauchung dar⁴⁾, während

¹⁾ J. Roth, Allg. u. chem. Geol. Bd. 1, 1879, S. 494.

²⁾ E. Suess, Geogr. Journ. 1902, Bd. 20, S. 520.

³⁾ K. Andree in Salomon, Grundzüge. 1924, Bd. 1, S. 375.

⁴⁾ Vgl. die Zusammenstellungen über Borate und Nitrate bei F. W. Clarke, Data of Geochemistry, 3. Aufl., 1916, S. 243—253.

die in Sedimentgebieten gelegenen Seen vorwiegend Chloride und Sulfate führen. Der verhältnismäßig hohe Sulfatgehalt des Kaspischen Meeres z. B. kann leicht auf diese Weise erklärt werden.

Im Gegensatz dazu empfängt das Weltmeer eine solche Unmenge verschieden gearteter Zuflüsse, daß eine Mischung der einzelnen Komponenten gar nicht zu vermeiden ist und die Verbindungsstraßen der Meere und die großen Strömungen sorgen ständig für eine annähernd gleichmäßige Vermengung der Bestandteile.

Einen nicht geringen Einfluß auf die Beschaffenheit der Lösungen und der auskristallisierenden Salze müssen auch die klimatischen Bedingungen ausüben, die ja auch die Art und Richtung der Verwitterung angeben. Viele abflußlose Seen liegen übrigens in regenarmen Gebieten.

Wasseranalysen des Ozeans und einiger Salzseen.

1. Meerwasser. Mittel aus 77 Analysen verschiedener Probepunkte C. Dittmar Challenger Report; Phys. and Chem. Bd. 1, 1884, S. 203.
2. Großer Salzsee, Utah, U. S. A.; Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, 1916, S. 155.
3. Kaspisches Meer, W. Stahl, Naturw. Wochensh. 1905, Bd. 20, S. 689.
4. Karabugas, W. Stahl, ebenda
5. Aralsee, zitiert bei J. Roth, Allg. Geol. 1879, Bd. 1, S. 465.
6. Totes Meer, H. Fresenius, Zeitschr. ang. Chem. 1912, S. 1991, in 1 kg Wasser 0,0274 mg Jod und 0,07586 mg Eisen.
7. Urmia-See, Persien, R. Günther und J. Manley, Proc. Roy. Soc. 1899, Bd. 65, S. 312.
8. Coronganitese, Viktoria Australien; Craig und Wilsmoore, IV. Rep. Australien Assoc. Adv. Sci. 1892, S. 270.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Cl	55,292	55,48	41,78	50,26	35,40	65,86	57,33	59,32
Br	0,188	—	0,05	0,08	0,03	1,13	—	0,22
SO ₄	7,692	6,68	23,78	15,57	30,98	0,39	5,06	1,65
CO ₃	0,207	0,09	0,93	0,13	0,85	0,02	—	n. best.
Na	30,593	33,17	20,49	25,51	22,62	13,73	33,98	35,07
K	1,106	1,66	0,60	0,81	0,56	2,36	0,78	0,84
Ca	1,197	0,16	2,60	0,57	4,02	4,19	0,32	0,13
Mg	3,725	2,76	5,77	7,07	5,50	12,32	2,53	2,77

SiO₂, PO₄, Fe₂O₃ 0,04

	100,000	100,00	100,00	100,00	10,000	100,00	100,00	100,00
Salzgehalt	3,301	20,349%	1,267%	16,396%	1,084%	18,845%	14,85%	4,6%
	bis 3,737%							

	9.	10.	11.	
Cl . .	32,27	36,51	26,00	9. Boraxsee, Kalifornien, G. Becker, U. S. Geol. Surv. Mon. 13, 1888. S. 265.
Br . .	0,04	—	—	10. Sodasee, Ragtown, Nevada, Chatard, U. S. Geol. Surv. Bull. 9, 1884.
SO ₄ .	0,13	10,36	—	11. Natronsee bei Theben, Ägypten, E. Wilm. Compt. rend. 1862, Bd. 54, S. 1224
CO ₃ .	22,47	13,78	32,90	
PO ₄ .	0,02	—	—	
B ₄ O ₇ .	5,05	0,25	—	
Na . .	38,10	36,63	31,05	
K . .	1,52	2,01	—	
Ca . .	0,03	—	3,57	Außer den in den Analysen angegebenen, sind zahlreiche Elemente in geringen, aber nachweisbaren Spuren im Meerwasser vorhanden, z. B.
Mg . .	0,35	0,22	3,62	
SiO ₂ .	0,01	0,24	1,36	
		Fe ₂ O ₃ 1,36		
	99,99	100,00	100,00	
Salzgehalt	7,656%	11,37%	4,40%	Br, J, F, N, P, As, B, Li, Si, Rb, Cs, Ba, Sr, Al, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ag, Au.

Von diesen haben besonders die Schwermetalle Interesse, weil sie sich nicht selten auch in Spuren in manchen Sedimenten wiederfinden wie genaue Schwermetallbestimmungen in großen Sammelproben zeigen (nach Clarke U. S. Geol. Surv. Bull. 616. 1916, S. 629).

	Roter Tiefseeton	Terrigener Ton	Mississippi-Schlamm	Durchschnitt aus 329 amerikan. Eruptivgesteinen	Mittel aus den vorigen Ergebnissen
NiO	0,0320	0,0630	0,0170	0,00655	0,0296
As ₂ O ₃	0,0010	Spur	0,0004	0,00074	0,0005
PbO	0,0073	0,0004	0,0002	0,00081	0,0022
CuO	0,0200	0,0160	0,0043	0,01167	0,0130
ZnO	0,0052	0,0070	0,0010	0,00638	0,0049

Gewisse rein tonige oder kalkig-tonige Sedimente enthalten aber Schwermetalle in größeren Mengen und unter ihnen nimmt der deutsche Kupferschiefer mit einem Kupfergehalt von 1 bis 3% wegen seiner relativ gleichmäßigen Metallführung und seiner großen Ausdehnung eine hervorragende Sonderstellung ein. Die Metallgehalte solcher Sedimente können natürlich nicht dem normalen Meerwasser entstammen. Beim Kupferschiefer¹⁾ handelt es sich um Kupfermengen, die entweder durch submarine Vulkanausbrüche in Form von leicht löslichen Verbindungen ins Meer gelangten²⁾ oder es ist

¹⁾ J. Pompeckj, Branca-Festschrift 1914, S. 444 bis 494.

²⁾ In ähnlicher Weise förderten 1926 submarine Ausbrüche bei der Insel Santorin große Mengen von Eisenbikarbonat, die durch die Strömung weithin verfrachtet wurden.

auch die Zerstörung von Kupfererzen und ihr Transport durch Flüsse ins Meer denkbar, die durch „Aride Erzanreicherung“¹⁾ auf dem Festland in Hutbildungen konzentriert waren. Eine sekundäre Zuführung von Kupfer in den bereits sedimentierten und verfestigten bituminösen Mergelschiefer, der der Kupferschiefer heute ist, wie Beyschlag²⁾ das angenommen hatte, ist nicht recht mit dem physikalischen Verhalten des Gesteins in Einklang zu bringen.

Die Kupfersalze wurden im Zechsteinmeer durch H_2S , der sich aus dem Bodenschlamm bildete, in Sulfide übergeführt und wahrscheinlich in kolloider Form gefällt (vgl. S. 472).

Besonderes Interesse hat der Goldgehalt im Meerwasser erregt. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Gehalte schwankten von wenigen bis zu mehr als 60 mg je Tausend Liter Wasser. Wenn auch ein großer Teil der älteren Analysen sehr unsicher zu sein und z. T. vielleicht durch geringe Verunreinigungen der Reagenzien zu erklären sein dürfte, so ist doch zweifellos ein kleiner Goldgehalt im Meerwasser vorhanden, der aber in den einzelnen Meeresteilen durchaus ungleich verteilt zu sein und auch mit den Strömungen zu wechseln scheint.

Bildung von Kalkkarbonat.

Das bei der Verwitterung am reichlichsten gelöste und von den Flüssen ins Meer geführte Kation ist, wie aus den Analysen S. 412 hervorgeht, das Kalzium, das vorwiegend als Bikarbonat, untergeordnet als Sulfat wandert; daß es trotzdem unter den im Meere gelösten Salzen nicht wesentlich in die Erscheinung tritt, hat seinen Grund einerseits in dem außerordentlich geringen Betrag seiner Löslichkeit, andererseits darin, daß ein sehr wesentlicher Teil dem Meerwasser dauernd durch Lebewesen aller Art entzogen wird, die es zu ihrem Aufbau gebrauchen.

Die von früheren Autoren aufgestellten zahlreichen Modifikationen des $CaCO_3$ ³⁾ sind von Johnston c. s.⁴⁾ auf vier zurückgeführt worden, nämlich Kalzit, Aragonit; μ $CaCO_3$ und amorphes $CaCO_3$; von diesen ist der Kalzit das stabilste, die anderen Formen sind metastabil⁵⁾ und daher leichter löslich und können beim Erhitzen in Kalzit übergehen⁶⁾.

¹⁾ H. Harrossowitz, Ber. Niederrh. Geol. Ver. 1917—1922, C, S. 22—31.

²⁾ F. Beyschlag, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1920, S. 318.

³⁾ Zusammenstellung in Boeke-Eitel, Grundlagen d. phys. chem. Petrographie. 1923, S. 444—445; dort Literatur.

⁴⁾ J. Johnston, H. Merwin, E. Williamson, Amer. Journ. Sci. 1916, Bd. 41, S. 473—512.

⁵⁾ H. Backström, Zeitschr. phys. Chem. 1921, Bd. 97, S. 179—228.

⁶⁾ Sosmann, Hostetter, H. Merwin, Journ. Washingt. Ac. 1915, Bd. 5, S. 563. Der Umwandlungspunkt liegt zwischen 400 und 425°.

Aragonit ist in der Natur selten als Kalzit und das μ CaCO_3 kommt unter natürlichen Verhältnissen vermutlich kaum vor.

Später hat K. Spangenberg¹⁾ die Existenz des μ CaCO_3 angezweifelt und dem Vaterit, die sphärolitische Form, der von Johnston c. s. als ein besonders poröser Kalzit angesehen wurde, wieder als besondere Form festgelegt. F. Rinne (Zeitschr. Krist. 1924, Bd. 60, S. 66 f.) hat durch den Nachweis besonderer Linien im Röntgenspektrogramm die Selbständigkeit dieser Form bestätigt.

a) Bildung und Unterscheidung von Kalk und Aragonit.

Kalkspat ist bekanntlich hexagonal, rhomboedrisch, hemiedrisch und hat ein spezifisches Gewicht von 2,71—2,72. — Aragonit ist rhombisch, holodrisch und besitzt ein spezifisches Gewicht von etwa 2,95, ist also dichter als Kalkspat. Kalkspat ist, wie früher erwähnt, die unter normalen Verhältnissen stabile Form des CaCO_3 und daher viel häufiger als Aragonit; letzterer geht bei Gelegenheit in Kalkspat über.

Johnston, Merwin und Williamson²⁾ fanden, daß Aragonit entsteht 1. durch organische Agenzien, z. B. in vielen Mollusken³⁾ [„Conchit“], Korallen, Crustaceen, Echinodermen, 2. als Absatz aus heißen Quellen, 3. wenn ein dem Aragonit isomorphes Karbonat als Keim dient, 4. als chemischer Niederschlag in saurer Lösung bei normaler Temperatur.

In den übrigen Fällen bildet sich Kalkspat.

Kalkspat und Aragonit sind makroskopisch leicht zu unterscheiden durch die bekannte Meigensche Reaktion.⁴⁾ Sie besteht darin, daß das Gesteinspulver mit verdünnter Kobaltnitratlösung angefärbt wird; Aragonit färbt sich dabei violett und verändert die Farbe beim Kochen nicht; Kalk bleibt in der Kälte weiß und wird beim Kochen blau. Auch bei Behandlung mit Ferrosulfat sind beide zu unterscheiden. Kalkspat überzieht sich mit einer Haut von gelbem Ferrihydroxyd, Aragonit ergibt einen dunklen Niederschlag von Ferrohydroxyd.

Wenn Aragonit in Kalkspat übergeht, so ist dieser Vorgang mit einer Volumenzunahme verbunden. Tarr⁵⁾ glaubte die Bildung der „Tutenmergel (cone-in-cone)“ Struktur so erklären zu können, daß solche Sedimente zu-

¹⁾ K. Spangenberg, Zeitschr. Krist. 1924, Bd. 59, S. 237.

²⁾ J. Johnston, H. E. Merwin u. E. D. Williamson, Amer. Journ. Sic. 1916, Bd. 41, S. 475—512. Ref. N. Jahrb. Min. 1922, I, S. 145—152.

Vgl. auch z. B. G. Linck in Doelters Handbuch. 1912, Bd. 1, S. 113—120.

³⁾ Aragonitschalen bilden z. B. Cardium, Donax, Cerithium, Venus, Natica, Cypraea. Vgl. P. Tesch, Verlag Versgad. Wiss. Nat. Afd. Kgl. Akad. Amsterdam. 1908, S. 234. Biedermann, Jenaische Zeitschr. Naturw. 1901, S. 36.

⁴⁾ W. Meigen, Zentralbl. Min. 1901, S. 577; Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. 1902, Bd. 13, S. 40; 1905, Bd. 15, S. 55; Ber. Oberrh. Geol. Verein. 1902, Bd. 35, S. 31.

⁵⁾ W. Tarr, Amer. Journ. Sci. 1922, V, Bd. 4, S. 199—213.

nächst Aragonit enthalten hätten, der bei seiner Umwandlung in Kalzit durch die Volumenzunahme diese eigenartigen Strukturen erzeugt habe.

Für die Löslichkeit im Bereich der Verwitterung kommt als häufigstes Kalzit, der Hauptbestandteil der Kalksteine in Frage neben dem Ca der Kalksilikate.

Die Löslichkeit des Kalkes in reinem Wasser ist gering und schwankt nach den Angaben der einzelnen Autoren¹⁾. Die so erhaltenen Zahlen kommen auch für uns nicht in Betracht, weil alle natürlichen Wässer Kohlensäure enthalten.

Kohlrausch²⁾ fand, daß sich bei 18° C in 1 l reinen Wassers 13 mg Kalzit und 19 mg Aragonit lösen; Chloride und Sulfate von Mg, K und Na erhöhen die Löslichkeit (vgl. S. 423).

b) Rein anorganische Ausscheidung von Kalk im Wasser.

Für uns von besonderer Wichtigkeit ist die Löslichkeit des Kalkes in Form des Bikarbonates, weil ja dies wohl die im Flußwasser übliche Lösungsform ist.

Wenn in Kalkgebieten Sickerwässer in das Gestein eindringen, so lösen sie erhebliche Mengen von Kalk auf, und je tiefer sie eindringen können, um so größer werden die durch Zersetzung von organischer Substanz gebildeten Kohlensäuremengen (vgl. S. 293), die für die Bildung von Kalkbikarbonat erforderlich sind. Tritt ein solches Wasser dann irgendwo als Quelle wieder zutage, so hält es größere Mengen von Kalk in Lösung, als es unter den Bedingungen an der Erdoberfläche lösen könnte; die überschüssige Kohlensäure entweicht, das Bikarbonat wird zersetzt und der Kalk fällt in der Nähe der Quellmündung allmählich aus; dabei werden alle im Wasser vorhandenen Gegenstände, Holz, Schneckenschalen, Wasserpflanzen, Steine, mit einer immer stärker werdenden Kruste überzogen und schließlich bildet sich ein zusammenhängendes, oft sehr festes Gestein, das als Kalktuff, Travertin, bezeichnet wird.

Vergleichbar mit diesen Bildungen sind die Tropfsteinbildungen in den oft durch chemische Erosion entstandenen Kalkhöhlen und in mit Zement ausgekleideten Strecken in Bergwerken. Sie entstehen dadurch, daß die mit Kalkkarbonat beladenen Wassertropfen in der Luft verdunsten und den Kalk zurücklassen müssen.

¹⁾ Vgl. H. Leitmeier in Doelters Handbuch. Bd. 4, 1912, S. 308 ff.

Eine neuere sehr vollständige Zusammenstellung der bisher vorhandenen Ergebnisse über die Löslichkeit des Kalziumkarbonats geben J. Johnston u. E. Merwin, Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, Bd. 37, S. 2001 und 1916, Bd. 38, S. 975—983.

²⁾ F. Kohlrausch, Zeitschr. phys. Chem. 1893, Bd. 12, S. 234; 1901, Bd. 44, S. 236; 1908, Bd. 67, S. 159.

Johnston und Williamson¹⁾ fanden, daß die Konzentration des Ca in Lösung sich ändert mit der Konzentration der „freien“ Kohlensäure (H_2CO_3); diese ist aber wieder abhängig vom Partialdruck des CO_2 in der mit der Lösung (also dem Fluß- oder Meerwasser) in Berührung stehenden Luftschicht und nimmt mit steigender Temperatur ab, weil dann auch die Löslichkeit von CO_2 abnimmt (vgl. S. 279).

Die Löslichkeit beträgt bei 16° C nur 63 mg je 1 l bei normalem Luftdruck und kann bei niedrigerem Partialdruck des CO_2 bis auf 75 Teile steigen. Bei normalem Luftdruck lösen sich bei 0° 81 mg Kalkspat je 1 l, bei + 30° dagegen nur 52 mg je 1 l. Im Gegensatz zu den später zu besprechenden Chloriden und Sulfaten von Mg, K und Na ist sie also außerordentlich gering.

Löslichkeit von Kalk unter atmosphärischen Bedingungen (Partialdruck $P=0,00032$) und das Löslichkeitsprodukt bei verschiedenen Temperaturen. (Johnston und Williamson a. a. O. S. 733).

Temp.	Löslichkeit von Kalkspat. Teile CaCO_3 je Million	Mol. Absorptions- koeffizient für CO_2	Löslichkeitsprodukt $K'c \times 10^8$
0° C	81	0,0765	1,22
5	75	0,0637	1,14
10	70	0,0535	1,06
15	65	0,0455	0,99
20	60	0,0392	0,93
25	56	0,0338	0,87
30	52	0,0297	0,81

Die Angaben über die Löslichkeit des Kalkbikarbonates bei den älteren Autoren sind anscheinend meist zu hoch. Wichtig ist aber die Berechnung von Dittmar²⁾; unter der Annahme, daß alles CO_3 im Seewasser an Kalk gebunden ist, berechnete er den durchschnittlichen Höchstgehalt an CaCO_3 auf etwa 0,121 g in 1 l Seewasser. Da aber wahrscheinlich auch andere Karbonate vorhanden sind, so dürfte der tatsächliche Wert wesentlich niedriger sein.

Auf Grund der eben mitgeteilten Beobachtungen über die Lösungsbedingungen des Kalkes wiesen Johnston und Williamson darauf hin,

¹⁾ J. Johnston u. E. Williamson, Journ. of Geol. 1916, Bd. 24, S. 729—750; vgl. die ältere Untersuchung von F. Treadwell und M. Reuter, Zeitschr. anorg. Chemie. 1898, Bd. 17, S. 171, die wesentlich höhere Zahlen erhalten hatten (0,358 g/l in destill. Wasser, 0,332 g/l in $\frac{1}{10}$ n NaCl Lösung).

²⁾ W. Dittmar, Challenger Rep. phys. chem. 1884, Bd. 1, S. 211.

daß eine Bildung von kalkigen Sedimenten durch rein chemische Vorgänge und ohne Mitwirkung von irgend welchen Organismen möglich sei.

Johnston nimmt an, daß in den wärmeren Teilen der Ozeane im Meerwasser — wenigstens auf hoher See¹⁾ — die Konzentration des Kalziums zeitweilig nahe der Sättigungsgrenze für Kalziumkarbonat ist.

Steigt die Temperatur nun z. B. um 2° C oder sinkt die Konzentration des CO₂ in der Luft von 3,3 auf 3,0 Teile CO₂ in 10000 Teilen Luft, so nimmt durch eine dieser Änderungen in der Atmosphäre die Löslichkeit des Kalkkarbonates von 65 auf 63 Teile je Million ab; d. h. es muß aus jedem m³ gesättigter Lösung je 2 g CaCO₃ ausfallen; das müßten also bei etwas größeren Temperaturdifferenzen und den zur Verfügung stehenden Wassermengen recht erhebliche Kalkmengen sein, die sedimentiert werden könnten.

Die so abgeschiedenen Mengen von Kalk können aber zunächst nur in relativ flachem Wasser den Meeresboden erreichen, denn bei niedriger Temperatur löst sich mehr CO₂ im Wasser, und Johnston und Williamson führen die Zunahme der Löslichkeit des Kalkes mit zunehmender Meeres-tiefe lediglich auf die dort herrschende niedrigere Temperatur zurück, und durch diesen Umstand dürfte auch im wesentlichen die Auflösung von organischen Kalkresten in den Tiefen der Ozeane bedingt sein. Wenn solches Tiefenwasser mit den Meeresströmungen in wärmeren Gebieten an die Oberfläche kommt, so muß es das überschüssige CO₂ und damit CaCO₃ anorganisch abscheiden. Plankton und Bakterien können dabei als eine Art von Katalysatoren mitwirken. Nach den Polen hin nimmt die Kalkabscheidung infolge der durch die tiefe Temperatur veranlaßten physikalischen Bedingungen ab. Gleiche Tierarten scheiden auch bekanntlich im warmen Wasser mehr Kalk ab als in kalten Gebieten.

Wie groß tatsächlich der durch diese Vorgänge bedingte Anteil an rein anorganisch abgeschiedenem Kalk an der Sedimentbildung ist, ist bisher durchaus unsicher.

Bei reichlicher Kalkzufuhr durch Flüsse kann gelegentlich bei reichlicher Verdunstung an der Meeresoberfläche auch bei gleichbleibender Temperatur und gleichem Kohlensäure-Partialdruck eine Übersättigung mit Kalksalzen eintreten und es muß dann eine Abscheidung dieses überschüssigen und daher unlöslichen Kalkes vor solchen Flußmündungen und Küsten eintreten.

Thoulet²⁾ beobachtete, daß im Golf von Lyons Schlammkörner mit Häutchen von CaCO₃ überzogen waren und daß sich dieser Überzug während der Sedimentation bildete; er schloß daraus, daß das Wasser im Golf von

¹⁾ Die chemisch auflösende Tätigkeit des Meerwassers an vielen Kalkküsten zeigt, daß in der Küstenzone der Kalkgehalt ebenso wie der Gehalt an andern Salzen zeitweilig niedriger ist als abseits der Küste.

²⁾ J. Thoulet, Ann. Inst. Oceanogr. 1912, IV, Bd. 7, S. 32—35.

Lyons stets mit CaCO_3 gesättigt bleibt und A. G. Mayer¹⁾ und T. Vaughan²⁾ kamen für das Gebiet um Florida zu dem gleichen Ergebnis.

Für die anorganische Lösung und Ausscheidung von Kalk sind die von J. Buchanan und von W. Dittmar³⁾ gefundenen Daten für den Gehalt des Meerwassers an freier Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Tiefen von großer Wichtigkeit:

a) Durchschnittlicher Gehalt an freier Kohlensäure im Meerwasser bei verschiedenen Temperaturen:

(Milligramm im Liter)

25° bis 28,7° C	35,88	10° bis 15° C	43,50
20° bis 25° C	37,18	5° bis 10° C	47,21
15° bis 20° C	42,68	— 1,40 bis + 3,2° C . . .	53,31

b) Durchschnittlicher Gehalt an freier Kohlensäure im Meerwasser in verschiedenen Tiefen:

(Milligramm im Liter)

Oberfläche	42,6	300 Faden	44,0
25 Faden	33,7	400 Faden	41,1
50 Faden	48,8	800 Faden	42,2
100 Faden	43,6	Über 800 Faden	44,6
200 Faden	44,6	Boden	47,4

195 Kohlensäurebestimmungen von Buchanan liegen diesen letzten Durchschnittszahlen zugrunde; die einzelnen Bestimmungen ergeben Gehalte von 19,3 bis zu 96 mg im Liter.

Über die Art der Wirksamkeit der Kohlensäure und die Bildung der HCO_3 -Ionen haben wir früher gesprochen (S. 280).

Aus den hier gebrachten Angaben ist aber einleuchtend, daß ein nicht geringer Teil des an der Oberfläche ausgeschiedenen Kalkes in größeren Tiefen gelöst wird, ohne den Tiefseeboden zu erreichen.

c) Anorganische Ausfällung von Kalk unter Beteiligung von Organismen.

Als anorganische Ausscheidung unter Beteiligung von Organismen bezeichnen wir hier eine solche, bei der die Ausfällung des Kalkes durch die Lebenstätigkeit der Organismen bedingt wird in der Weise, daß diese gewisse Gase ausscheiden, die mit den gelösten Bikarbonaten reagieren und dadurch

¹⁾ A. G. Mayer, Proc. Nat. Acad. 1916, II, S. 28.

²⁾ T. W. Vaughan, z. B. Amer. Journ. Sci. 1916, Bd. 41, S. 133.

³⁾ Challenger Report. Narrative, Part. 2, S. 979 — vgl. auch Rep. on phys. and chem. Bd. 1 und J. Buchanan, Proc. Roy. Soc. 1874, Bd. 22, S. 192, 483.

die Fällung von CaCO_3 veranlassen, ohne daß aber der Kalk irgendwie für die Lebenstätigkeit oder den Bau dieser Organismen benutzt würde.

Eine solche Art der Kalkbildung beschrieb z. B. Drew¹⁾. Er fand an den Küsten von Florida massenhaft eine Bakterie, *Bacterium Calcis*, die bei ihrem Lebensprozeß Ammoniak abscheidet, dieser wirkt auf das Bikarbonat und dadurch wird ein zunächst z. T. gelatinöser Kalkschlamm in großer Menge im flachen Wasser abgeschieden.

Kellermann und Smith²⁾ konnten zwei weitere Arten der Fällung von Kalziumkarbonat durch die Tätigkeit von Bakterien unterscheiden; nämlich die gemeinsame Einwirkung von Mischkulturen verschiedener Bakterien, von denen z. B. die eine Art CO_2 bildet, während die andere durch Zersetzung von Proteinen oder durch Reduktion von Nitraten und Nitriden Ammoniak erzeugt. Auf diese Weise entsteht dann Ammoniumkarbonat, $(\text{NH}_4) \cdot \text{HCO}_3$, das sogar auf CaSO_4 einwirkt und aus diesem CaCO_3 abscheidet; da die Kalksalze in Lösung in ihre Ionen aufgespalten sind, so ist es für diese Reaktion anscheinend gleichgültig, welche Salze man in Lösung annimmt. Die Bildung von Gips ist in diesem Falle jedenfalls ausgeschlossen. Die andere Art ist die, daß Bakterien organischsaure Kalksalze unter Bildung von Karbonat zersetzen. Diese letzte Art dürfte geologisch von geringem Interesse sein.

Der abgeschiedene Kalkschlamm ist zunächst außerordentlich fein verteilt und neigt sehr zur Bildung von feinen Ooliten (vgl. Oolithbildung). Vermutlich haben noch andere Mikroorganismen die Eigenschaft in gleicher Weise die Ausscheidung von Kalk aus dem Meerwasser zu veranlassen. Die Bakterien gedeihen nach Drew am besten in den oberen Wasserschichten der warmen Gebiete.

Es mag hier noch erwähnt werden, daß die in den aus Kalkgebieten entspringenden Wasserläufen wachsenden Wasserpflanzen dadurch zur schnelleren Ausfällung des gelösten Kalkes beitragen, daß sie die für seine Lösung erforderliche Kohlensäure für ihre Vegetationsprozesse absorbieren; das auf diese Weise ausgeschiedene Kalkkarbonat umkrustet allmählich äußerlich die assimilierenden Teile der Pflanzen und trägt schließlich zusammen mit der oben erwähnten rein anorganischen Kalkausscheidung dazu bei, zusammenhängende kompakte Kalkablagerungen zu schaffen.

Wie groß der Prozentsatz dieser anorganischen Fällungsprodukte an der Zusammensetzung der einzelnen Kalksteine ist, ist im allgemeinen noch nicht sicher bestimmt, es ist aber zu vermuten, daß er bei den meisten Kalken einen sehr wesentlichen Anteil am Aufbau nimmt; Bildungen rein anorganischen Kalkes ohne jede Beteiligung von Organismen dürften selten sein.

¹⁾ G. H. Drew, Carnegie Inst. Washington. 1914, Publ. 182, S. 7—45.

²⁾ K. Kellermann u. N. R. Smith, Journ. Washingt. Acad. Sci. 1914, Bd. 4, S. 400—402.

d) Organische Ausfällung von Kalk.

Zahlreiche Lebewesen nehmen aus dem Wasser den gelösten Kalk in sich auf und verwenden ihn zur Bildung von Skeletteilen und Hüllen für ihren Körper. Dahin gehören als für die Bildung von kalkigen Sedimenten besonders wichtig: Schnecken, Muscheln und Korallen, stellenweise auch Röhrenwürmer, dann zahlreiche Algengattungen, nämlich besonders die sogenannten Kalkalgen, ferner die im Plankton des Meeres lebenden zahllosen Mikroorganismen.

Alle diese Lebewesen entziehen dem Wasser ständig einen sehr erheblichen Teil zugeführten Kalkes; bei ihrem Absterben zersetzen sich nur die organischen Bestandteile und liefern kalkfällenden Ammoniak; das kalkige Gehäuse oder Skelett bleibt zurück.

Viele Schnecken und Muscheln treten in großen Massen auf und ihre Schalen werden oft in erheblichen Mengen angehäuft, teilweise durch mechanische Vorgänge zertrümmert und bilden dann, mit dem anorganisch ausgefällten Kalk (s. o.) vermennt oft Ablagerungen von größeren Ausmaßen. Sorby¹⁾ hatte angenommen, daß die dichten Kalke wesentlich aus den feinen mechanischen Zerreibungsprodukten tierischer und pflanzlicher Kalkausscheidungen beständen; doch haben die oben mitgeteilten Beobachtungen neuerer Forscher seine Ansicht als unrichtig erwiesen²⁾.

Vielleicht eben so häufig, wie niedere Tiere treten niedere Pflanzen³⁾ durch ihre Kalkabscheidung gesteinsbildend auf. Insbesondere sind als solche zu nennen viele Arten der meist im Süßwasser lebenden Spaltalgen, die die Fähigkeit haben, Kalk an der Oberfläche und im Innern ihres Lagers anzuhäufen und die meist Krusten, gelegentlich auch Knollen bilden.

Von den höheren Algen sind es namentlich die im Meer lebenden Grünalgen, wie die Aragonit bildende Halimeda, die namentlich am Aufbau von Korallenriffen teilnimmt und Rotalgen, wie Lithothamnium und Lithophyllum, die Kalkspat abscheiden. Lithothamnium überzieht auch abgestorbene und in Zertrümmerung befindliche Korallenstöcke und Schutt mit einer starken, widerstandsfähigen Kruste und befestigt so die Riffe. Halimeda dagegen zerfällt beim Absterben in ihre einzelnen Glieder und trägt so zur Schutt- und Sandbildung bei.

In den süßen Binnenwässern sind es vorwiegend die Characeen, die Kalk außen und im inneren der älteren Pflanzenteile absetzen durch ihr massenhaftes Auftreten die wesentlichen Bildner des Wiesenkalkes (See-kreide) werden.

¹⁾ H. C. Sorby, Quart. Journ. Geol. Soc. 1879, Bd. 35, Proc. S. 56.

²⁾ W. Salomon, Geol. Rdsch. Bd. 5, 1915, S. 478—480.

³⁾ E. J. Garwood, Geol. Mag. V, Bd. 10, 1913, S. 440, 490, 562.

J. Pia, Pflanzen als Gesteinsbildner. Berlin 1926; dort zahlreiche Literaturangaben.

Geologisch außerordentlich wichtige Gesteinsbildner sind die Korallen, die häufig gemeinsam mit marinen Kalkalgen Kolonien, Kalkriffe von oft gewaltigen Ausmaßen aufbauen. Die riffbildenden Korallen finden ihre günstigsten Lebensbedingungen in warmem bewegtem Meerwasser (im allgemeinen nicht unter 20° C) und in geringen Tiefen (bis etwa 50 m); sinkt das Riff durch tektonische Vorgänge tiefer, so müssen die Tiere absterben und bei genügend langsamer Senkung veranlassen neue Kolonien ein Wachstum des Rifffes nach aufwärts. Bei schneller Senkung müssen die Korallen absterben, „ertrinken“; ein Wachstum nach oben kann nicht mehr stattfinden. Die alte, oft angezweifelte Theorie von Ch. Darwin¹⁾ über die Bildung von Saumriffen an geeigneten Küsten und deren Weiterentwicklung zu Wallriffen und zu den ringförmigen Atollen durch allmähliche Senkung des Meeresbodens ist durch die Bohrungen auf dem Atoll Funafuti (Ellice)²⁾ nördlich der Fidschi-Inseln in allen wesentlichen Punkten bestätigt worden. Interessant ist übrigens die Feststellung, daß auf Funafuti Kalkalgen besonders Lithothamnium, einen größeren Anteil am Aufbau dieses Atolls nehmen als Korallen.

Die lebenden Korallen scheiden das Kalzium zumeist als Aragonit ab, der sich aber später sehr häufig zu Kalkspat umlagert und unter später zu beschreibenden Bedingungen (S. 431) in Dolomit übergehen kann.

Die im Plankton der Hochsee lebenden niederen Tiere und Pflanzen sondern größtenteils ein Kalkskelett oder einen Kieselpanzer (vgl. S. 451) ab. Den Baustoff dazu entziehen sie selbstverständlich dem Meerwasser. Nach ihrem Absterben sinken diese Hartteile allmählich in die Tiefe und häufen sich dort zu Sedimenten von wechselnder Mächtigkeit an.

Dabei sondern sich die einzelnen Gruppen ungefähr nach der Löslichkeit des Materials, aus dem der Panzer aufgebaut ist, unter dem lösenden Einfluß des Meerwassers. Die Pteropodengehäuse nämlich bestehen im wesentlichen aus Aragonit, der ja am leichtesten löslich ist; daher liegt ihr Hauptsedimentationsgebiet in Tiefen von weniger als 1000 bis zu 3000 m an den Rändern tropischer Festländer und Inseln; unterhalb 3000 m finden sie sich im allgemeinen nicht mehr. Ihr Verbreitungsgebiet ist daher verhältnismäßig klein; es umfaßt kaum 1 Mill. qkm. Die Globigerinen dagegen, die ebenso wie die Coccolithophoren (einzellige Algen) Kalkspat ausscheiden, haben ihr Hauptverbreitungsgebiet in Tiefen von 1000 bis über 5000 m hinab. Der helle, oft weißliche Globigerinenschlamm hat von allen Tiefseesedimenten mit mehr als 128 Mill. qkm³⁾ die größte Verbreitung am Meeresboden, eine größere als der Rote Tiefseeton, der etwa 100 Mill. qkm bedeckt. In größeren Tiefen nehmen die Kalkpanzer ab, es finden sich nur noch Kieselskelette,

¹⁾ Ch. Darwin, Structure and distribution of coral reefs.

²⁾ The atoll Funafuti, publ. by the Royal Society. London 1904.

³⁾ Murray und Renard, Challenger Report, Deep-sea deposits 1891, S. 248.

die in den größten Tiefen aber ebenfalls aufgelöst werden und durch Roten Tiefseeton ersetzt werden, der vorwiegend aus anorganischen Resten besteht. Näher einzugehen auf diese interessanten Bildungen ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Wir verweisen auf die sehr vollständige Darstellung in Andrée, *Geologie des Meeresbodens*, Bd. 2, 192ä, S. 274 ff.

Selbstverständlich treten diese Tiefseesedimente niemals völlig rein auf. Sie sind, soweit sie in der Nähe der Festländer sedimentiert werden, stets vermischt mit größeren, natürlich wechselnden Mengen von Flußschlamm, und selbst auf der Hochsee ist durch die Meeresströmungen ausreichend Gelegenheit für die feine tonige Flußtrübe zu außerordentlich weiter Wanderung vor dem Absatz. Auch Flugstaub (S. 396) kann die Hochsee erreichen und dort langsam zu Boden sinken. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß dort, wo die Kalkschalen der Pteropoden und Globigerinen den Meeresboden erreichen können, das darüber liegende Wasser mit Kalk gesättigt sein muß, denn sonst würden sich ja die Schalen bei der unendlich langsamen Sedimentation unterwegs auflösen müssen. Infolgedessen ist es selbstverständlich, daß auch die in den oberen Meeresschichten anorganisch (S. 422) abgeschiedenen Kalkmengen sich mit den Planktonschalen vermengen. In der Mehrzahl der Fälle bildet der anorganische Kalkschlamm auch in den kalkigen Tiefseesedimenten den Hauptanteil, dem gegenüber die organischen Reste erheblich zurücktreten.

Überhaupt ist die rein organische Kalkbildung gegenüber der anorganischen mit und ohne Mitwirkung von Lebewesen der Menge der Sedimentbildung nach weit unterlegen, soweit unsere neuesten Kenntnisse reichen.

Dolomit.

Die Frage, ob Dolomit primär als Meeressediment entstehen kann oder nicht, ist alt und die Literatur über die Dolomitbildung¹⁾ sehr umfangreich. Im allgemeinen wird angenommen, daß ein sehr großer Teil der Dolomitgesteine durch metasomatische Umwandlung von Kalk unter dem Einfluß magnesiumhaltiger Lösungen entstanden ist; darauf scheint ja die bekannte Beobachtung hinzuweisen, daß in den älteren geologischen Formationen Dolomit viel häufiger ist, als in den jungen. Das ist sicher zutreffend, aber die primäre Abscheidung von Dolomit aus Meerwasser dürfte heute nicht

¹⁾ z. B. W. Meigen, *Geol. Rdsch.* 1910, Bd. 1, S. 122—126.

G. Linck in Doelters *Handbuch.* 1912, Bd. 1, S. 124—138, dort ältere Literatur.

H. Leitmeier, ebenda S. 360—400.

K. Spangenberg, *Zeitschr. Krist.* 1913, S. 529.

G. Linck, M. Pulfrich, G. Adolf, *Zentralbl. Min.* 1921, S. 545—558.

E. W. Skeats, *Amer. Journ. Sci.* 1918, IV, Bd. 45, S. 185—200.

F. M. van Tuyl, *Amer. Journ. Sci.* 1916, Bd. 42, S. 249—260.

E. Steidtmann, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1917, Bd. 28, S. 431—450.

M. Rozsa, *Zentralbl. Min.* 1926, A, S. 217—233.

mehr zu bezweifeln sein. Eine ganze Reihe von Meerestieren scheidet MgCO_3 in ihren Kalkteilen aus¹⁾. Besonders interessant sind die Untersuchungen von Clarke und Wheeler²⁾ die in Crinoiden, Seeigeln usw. MgCO_3 -Gehalte von 7,28—12,69% nachwiesen; und zwar waren die tropischen Formen reich, die Kaltwasserformen dagegen arm an Mg. Auch die Untersuchungen von Högbom³⁾ an Lithothamnium-Arten ergaben 1,95—13,19 MgCO_3 im Kalkskelett dieser Algen.

Eine wesentliche Bedingung für die Bildung von Dolomit ist die, daß CaCO_3 und MgCO_3 annähernd gleich löslich sind. Skeats (a. a. O.) fand nun, daß bei Atmosphärendruck CaCO_3 im kohlensäurehaltigen Wasser etwas löslicher ist als MgCO_3 , während beide Salze sich bei einem Druck über 5 Atm. umgekehrt verhalten; bei einem zwischen 1 und 4 Atm. müßte die Löslichkeit also gleich sein. Das Salz $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, als Mineral Nesquehonit, dagegen ist, wie Auerbach⁴⁾ festgestellt hat, bei normalem Druck sehr viel leichter löslich als CaCO_3 ; es wird also vielleicht angezeigter sein, bei späteren Erwägungen von diesem Salz auszugehen.

Die alte Beobachtung von Gorup-Besanez⁵⁾, daß die Quellwässer im Dolomitgebiet des Jura CaCO_3 und MgCO_3 zwar im gleichen Verhältnis gelöst enthalten, wie im Dolomit, daß sich aber beim Verdunsten Kalkkarbonat und Magnesiumkarbonat nebeneinander abscheiden, dagegen kein Dolomit, zeigt, daß ganz besondere Bedingungen für die Abscheidung des Doppelsalzes nötig sind.

Diese Bedingungen glauben Spangenberg (a. a. O.), ferner Link und Pulfrich (a. a. O.) gefunden zu haben. Bei ihren Versuchen erhielten sie nur dann Dolomit, wenn sie einen erheblichen CO_2 -Überdruck anwendeten. Ein Überschuß von CaCO_3 scheidet sich als Kalkspat, ein Überschuß von MgCO_3 als Magnesit aus. Ob die von ihnen geforderten Bedingungen in der Natur bei der Magnesitbildung immer verwirklicht sind, steht noch dahin. Nicht selten findet man in der Natur häufigen Wechsel von Kalk- und Dolomitbänken, auch horizontaler Fazieswechsel von Kalk und Dolomit mit schnellem Übergang von einem ins andere ist nicht zu selten. In manchen Fällen zeigen Schiffe, daß Kalk und Dolomit⁶⁾ gleichzeitig auszufallen schei-

¹⁾ Zuerst nachgewiesen von G. Forchhammer, N. Jahrb. 1852, S. 854.

²⁾ F. W. Clarke u. W. C. Wheeler, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 90. D. 1914 und 90. L. 1915. Prof. Pap. 124. 1922.

³⁾ A. G. Högbom, N. Jahrb. 1894, I, S. 262.

⁴⁾ F. Auerbach, Zeitschr. Elektrochem. 1904, Bd. 10, S. 161.

⁵⁾ E. v. Gorup-Besanez, Liebigs Annalen. 1872, B. — Bd. 8, S. 230.

⁶⁾ Für die Unterscheidung von Kalk und Dolomit im Dünnschliff ist besonders die Methode von Lemberg (Zeitschr. D. Geol. Ges. 1887, Bd. 39, S. 489 und 1888, Bd. 40, S. 357) geeignet: Einer Lösung von 1 Teil wasserfreiem AlCl_3 in 15 Teilen Wasser wird soviel Blauholz-(Haematoxylon-)Extrakt zugesetzt, daß sie undurchsichtig ist; der Schliff wird mit der Lösung 5—10 Minuten in der Kälte stehen ge-

nen. Das zeigt ebenfalls, daß Dolomit und Kalk sich nebeneinander bilden können.

E. Steidtmann (a. a. O.) hebt hervor, daß das häufig im Dolomit enthaltene Ferrokarbonat auf eine Abscheidung in nicht allzu oberflächennahen Wasserschichten hinweist, weil dort die für die Abscheidung von Ferro-Ion nötigen Reduktionsbedingungen fehlen.

Von den sekundären Umwandlungsarten von Kalk in Dolomit ist in diesem Abschnitt lediglich die bekannte sekundäre Umwandlung von Korallenkalk in Dolomit zu erwähnen.

J. Judd¹⁾, der die bereits erwähnte Bohrung auf dem Atoll Funafuti untersuchte, fand zunächst eine Zunahme des MgCO_3 -Gehaltes von 4,23% in 4 Fuß Tiefe auf 16% in 26 Fuß Tiefe. Da am Aufbau des Eilandes MgCO_3 speichernde Kalkalgen (vgl. S. 430) teilnehmen, so führte er diese Anreicherung auf Auslaugung der Kalksalze zurück, die leichter löslich sind als Magnesiumkarbonat; tiefer unten trat ein unregelmäßiges Steigen und Fallen des Magnesiumgehaltes ein, das durch einen wechselnden Anteil der magnesiaabscheidenden Organismen am Aufbau des Riffes nicht ausreichend erklärt zu sein scheint und das z. T. geradezu wie eine Auslaugung des Magnesiumgehaltes aussieht; erst von 640 Fuß an, wo 26,33% MgCO_3 vorhanden sind, wächst der MgCO_3 -Gehalt ziemlich stetig auf 41,06% in 1114 Fuß Tiefe an. Von Wichtigkeit ist dabei, daß im obersten Teil des Atolls Aragonit vorwiegt, während der mittlere, Mg-arme Teil aus Kalzit besteht; erst in der Tiefe von 640 Fuß konnte Dolomit mikroskopisch nachgewiesen werden. Die großen Mg-Karbonatmengen der Tiefe sind zweifellos aus dem Meerwasser im Austausch gegen Kalksalze aufgenommen.

Magnesit.

Gewisse Magnesitlager sind derart homogen zusammengesetzt und geben so wenig Anhaltspunkte für eine metasomatische Umwandlung aus Kalk, daß die primäre Abscheidung von Magnesit aus wässriger Lösung unter besonderen Umständen durchaus möglich erscheint; in abflußlosen Binnereisen dürften die hierfür nötigen Vorbedingungen allerdings eher sich verwirklichen lassen, als etwa in randlichen Teilen des Ozeans.

Einen Anhaltspunkt für die Bildungsbedingungen können vielleicht die Beobachtungen von H. Leitmeier²⁾ geben. Es handelt sich um die Beobachtungen und abgespült. Dolomit bleibt farblos, Kalkspat wird violett gefärbt; die Färbung darf nicht zu weit getrieben werden.

E. Hinden (Verh. Naturf. Ges. Basel. 1903, Bd. 15, S. 201) fand, daß Kalk durch Kupfersulfat sich blau färbt, während Dolomit farblos bleibt (vgl. Spangenberg, Zeitschr. Krist. 1913, Bd. 52, S. 529.).

¹⁾ The atoll of Funafuti, London 1904, S. 362—389.

²⁾ H. Leitmeier in Doelter's Handbuch. 1912, Bd. 1, S. 262—264. G. Linck, ebenda S. 121. K. Redlich, Fortschr. d. Min. 1914, Bd. 4, S. 9—42.

achtung, daß sich aus wässriger Magnesiumkarbonatlösung ein zunächst amorpher, später kristalliner Niederschlag von $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bilden kann (als Mineral der seltene, offenbar instabile Nesquehonit), der nach einiger Zeit in amorphen Magnesit übergeht; es scheint, daß hoher CO_2 -Druck die Bildung des Minerals verhindert. — Zweifellos dürfte ein großer Teil des natürlichen Vorkommen eine spätere Umkristallisation durchgemacht haben.

Eisenkarbonat.

Eisenkarbonat FeCO_3 entweder rein (Eisenspat) oder in wechselndem physikalischem Gemenge mit tonigen Komponenten (Toneisenstein) tritt als primäres Sedimentgestein nicht selten in großen Ausmaßen auf. Ein großer Teil der riesigen Eisenerzlagerstätten am Oberen See sind durch Umlagerung aus primärem Eisenspat entstanden. Innerhalb der kohlenführenden Karbonschichten Deutschlands und Englands finden sich erhebliche Flöze von Toneisenstein, die in England verhüttet werden.

Die Abscheidung aus einer Lösung von Ferrokarbonat erfordert wesentlich andere Vorbedingungen als die von Kalkkarbonat. Dieses ist als Bodenkörper unter atmosphärischen Bedingungen stabil, Eisenkarbonat ist unstabil. Eisen geht bei der Verwitterung als eine der ersten Komponenten in seiner zweiwertigen Form in Lösung und zwar in Form des Bikarbonates. — Eisenhumat bleibt für uns hier außer Betracht, denn seine Existenz ist bisher nicht einwandfrei erwiesen. — Kommt dieses Bikarbonat in Berührung mit Sauerstoff, so wird es zerstört, das Eisen geht in seine dreiwertige Form über und fällt als Oxyd mit wechselndem Wassergehalt aus. Wenn also Eisen in Form von Ferrokarbonat aus der Lösung abgeschieden werden soll, so ist es notwendig, daß diese Abscheidung im reduzierenden Medium vor sich geht. (Über Eisenhumat vgl. S. 292 u. S. 463.)

Die Bildung von primären Sedimenten von Ferrokarbonat können wir auch heute noch beobachten und zwar in Moorwässern Deutschlands und Hollands¹⁾, die ja stets Eisenbikarbonat enthalten. Hier finden sich in den Moorböden Einlagerungen eines weißlichen Schlammes, den Krusch als Weißeisenerz bezeichnet, der einem Wiesenkalk nicht unähnlich sieht und der in gelartiger Grundmasse einzelne mikroskopische Eisenspatrhomboeder enthält.

Van Bemmelen nahm an, daß sich das Eisenbikarbonat zunächst im offenen Wasser als Brauneisen abgeschieden habe und daß später, bei der

¹⁾ A. Gärtner, Arch. Ver. Naturgeschichte Mecklenburg. 1897, Bd. 51, S. 73 und N. Jahrb. Min. 1899, I, S. 218.

J. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. 1899, Bd. 22, S. 313, 345, 366, 374.

P. Krusch, Stahl u. Eisen. 1922, Nr. 46; Zeitschr. D. Geol. Ges. 1902, Bd. 74, M, S. 207—215.

Zusammenstellung von Analysen usw. bei H. Leitmeier in Doelter, Bd. I, S. 438 bis 440.

Vertorfung der Gewässer durch Luftabschluß und reichlicher Entstehung von Kohlensäure durch Zersetzung der Pflanzensubstanz dieses Brauneisen in Eisenkarbonat umgewandelt habe.

Ob diese Annahme nötig ist, kann bezweifelt werden. Es ist ebensogut möglich, daß durch zeitweilige starke Verdunstung das sauerstoffarme Wasser an Eisenbikarbonat übersättigt wurde, so daß dieses ausfallen mußte und dafür könnte auch die Kolloidstruktur des Karbonates sprechen. Die Kriställchen dürften sich durch Lösung und Rekristallisation innerhalb des Geles sekundär gebildet haben. Aus einer sekundären langsamen Umbildung von Brauneisen in Eisenkarbonat würde man eher kristalline Neubildungen und Reste von Brauneisen erwarten. Die Toneisensteine sind vielleicht als diesem Weißeisenerz analoge Bildungen anzusehen. Durch spätere Umwandlung kann aus dem zunächst vorwiegend kolloiden Sediment kristallines Spateisen hervorgehen.

Eine mögliche Quelle für die Bildung von sedimentärem Eisenkarbonat ist ferner die, daß sich eisen- und kohlen säurehaltige Quellen (Eisensäuerlinge), wie wir sie heute noch vielfach haben und wie die, die die Eisenspatgänge des Siegerlandes gebildet haben, auf dem Grunde des Meeres austreten und dadurch den Eisengehalt der Lösungen allmählich bis zu Übersättigung steigern, so daß dieser schließlich in Form von Karbonat bzw. Oxyd abgeschieden werden muß.

Für die Umwandlung von Kalk in Spateisen dürfte die alte Beobachtung von Sorby¹⁾ von Bedeutung sein, daß Ferrochloridlösungen Kalk in Spateisen umwandeln, während Ferrichlorid Brauneisen abscheidet.

Salzlagerstätten.

a) Allgemeines.

Der Salzgehalt des Meeres ist ziemlich erheblichen Schwankungen unterworfen; er beträgt im Mittel etwa 2,5%. Wenn man von der Ostsee mit ihrem geringen Salzgehalt von nur 0,78% absieht, weil er durch reichliche Süßwasserzuflüsse bei relativ geringer Verdunstung bedingt ist, so ist ganz allgemein zu sagen, daß die arktischen Meere einen wesentlich geringeren Salzgehalt aufweisen (2,5—2,6%)²⁾ als die tropischen Meeresteile, der z. B. im Roten Meer bis über 4% steigt. Zweifellos hängen diese Schwankungen lediglich mit dem Verhältnis zwischen Zufuhr von Süßwasser und Verdunstung zusammen. Sehr viel stärkere Konzentration finden wir in solchen abflußlosen Binnenseen, die in regenarmen Gebieten liegen und bei denen daher eine sehr viel stärkere Anreicherung der gelösten Salze stattfindet.

¹⁾ H. Sorby, Quart. Journ. Geol. Soc. 1879, Proc., Bd. 35, S. 73.

²⁾ O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie. 1907, S. 325.

F. W. Clarke, Data of Geochemistry, U. S. Geol. Surv. Bull. 616, 1916, S. 123 ff.

So finden sich je nach der Jahreszeit zeitweilig im Toten Meer Salzgehalte bis zu 25,9% und im Großen Salzsee in Utah gar solche bis zu 27,7% und im Kara Bugas 28,5%. Das sind Salzgehalte, die denen gesättigter Lösungen nahe kommen, und die in regenarmen Zeiten bei vorwiegender Verdunstung zu einer Übersättigung und Abscheidung von Salzen führen.

Trotzdem sind solche aus abflußlosen Binnenseen entstandenen Salzablagerungen immer verhältnismäßig unbedeutend und die großen Salzlagerstätten der Erde sind stets aus dem Meere entstanden.

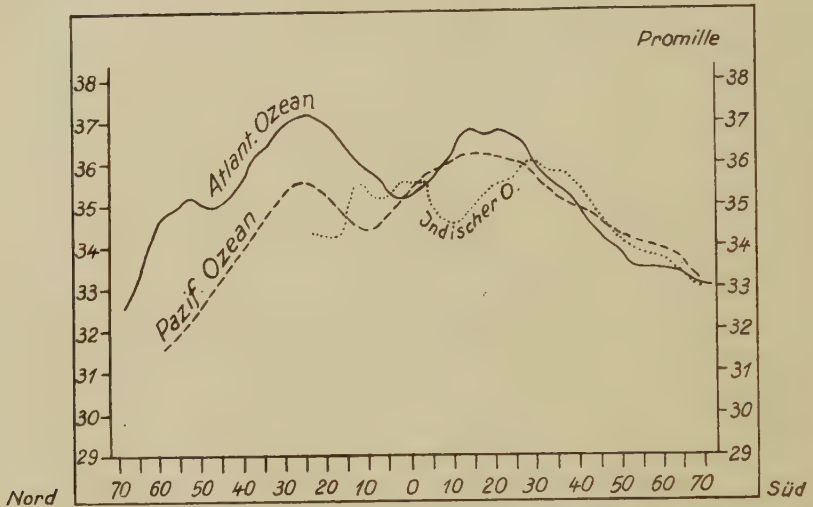


Abb. 59. Verteilung des Salzgehaltes an der Meeresoberfläche nach Fünfgradzonen. (Nach Krümmel, Ozeanographie 1907. S. 334.) Die Minima in der Nähe des Äquators und die Abnahme nach den Polarkreisen hin sind deutlich.

Nicht allzu selten finden sich — namentlich an Meeresküsten mit mehr oder weniger ausgesprochenem Wüstenklima Lagunen, die durch Strandbildungen, dauernd oder während der Ebbezeit vom Meere abgetrennt sind, und in denen durch Verdunstung Salze, besonders Steinsalz abgeschieden werden. Solche Lager haben Linsenform, d. h. sie keilen nach den Rändern hin, wo das Wasser flach wird, aus. Die Salzausscheidung durch Verdunstung kann aber durch Hochflut unterbrochen werden und dann werden die bereits sedimentierten Salzlagen von Zeit zu Zeit durch eine Schicht Schlamm (Ton) zugedeckt, so daß eine Wechsellagerung von Salz und Ton eintritt, die man häufig beobachtet. Gipsausscheidungen in solchen natürlichen Seesalinen sind ebenfalls häufig, aber gewöhnlich von geringer Ausdehnung. An der Westküste von Niederkalifornien sind den Salz- und Tonschichten zonenförmig Gipskristalle eingelagert. Im allgemeinen sind Salzlager, die auf diese Weise entstehen, von sehr geringer Mächtigkeit.

b) Theorien über die Bildung von Salzlagern.

Der normalerweise im Ozean vorhandene Salzgehalt von etwa 3,5% ist selbstverständlich viel zu gering, um zu einer Salzausscheidung zu führen. Um das zu erreichen, sind gewisse geologische Sonderbedingungen nötig, die uns die Natur auch heute noch an manchen Stellen der Erde zeigt.

Das berühmteste Beispiel, das zur Ausgestaltung einer Theorie Veranlassung gab, ist ein Haff auf der Ostseite des Kaspischen Meeres, das inmitten eines Wüstengebietes liegt, der Kara Bugas. Dieses binnenseeähnliche Gewässer ist durch schmale Landzungen vom offenen Kaspischen Meere abgetrennt, und mit ihm nur durch einen ziemlich schmalen Kanal von geringer Tiefe dauernd verbunden. Der Kara Bugas selbst hat verhältnismäßig große Tiefe; seine Oberfläche umfaßt etwa 18346 qkm, ist also ungefähr so groß wie Württemberg oder Sachsen und er empfängt keinerlei Süßwasserzuflüsse. Unter den Strahlen einer fast nie durch Wolken verdeckten Sonne ist die gewaltige Wasserfläche einer außerordentlich starken Verdunstung in dem trockenen Klima ausgesetzt, sein Wasserspiegel liegt daher 0,436 m niedriger als der des Kaspischen Meeres; es werden dem See also täglich gewaltige Mengen an reinem Wasser entzogen; diese werden ständig ersetzt durch das Wasser des Kaspischen Meeres, das dauernd durch den zwischen den Landzungen offen gebliebenen 225 m breiten Kanal in den Kara Bugas hineinströmt. Infolgedessen reichert sich der Salzgehalt im Kara Bugas in außerordentlichen Mengen an und ist in stetem Wachsen begriffen; er schwankt je nach der Jahreszeit zwischen etwa 16 und 28% an der Oberfläche, während das Kaspische Meer einen Salzgehalt von 1,2 bis 1,3% hat, der vorwiegend aus NaCl, daneben aus $MgSO_4$ besteht (vgl. die Analysen S. 418). Täglich fließen etwa 30 Mill. cbm Wasser aus dem Meer in den Kara Bugas (400—700 cbm je Sekunde) und damit täglich ungefähr 350000 t an gelösten Salzen¹⁾.

Die Löslichkeit der Salze nimmt mit steigender Temperatur zu, mit sinkender Temperatur ab. Im Sommer, wenn das Wasser stark durchwärmt ist, stellen die Wässer des Kara Bugas eine ungesättigte Lösung dar, bei Abkühlung im Winter dagegen scheiden sich die Salze aus und bilden seit langen Zeiten sich fortgesetzt übereinander legende Salzmassen auf seinem Boden; und zwar in der Hauptsache Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$).

Es ist nun einleuchtend, daß auf ähnliche Weise wie im Kara Bugas auch in anderen, weit größeren Meeresteilen, die mit der offenen See nur durch einen schmalen Kanal verbunden sind, dem offenen Ozean gewaltige Salz-mengen entzogen werden können und diese müssen, entsprechend der Zusammensetzung des Ozeans, vorwiegend aus Steinsalz und Gips bestehen.

¹⁾ Vgl. W. Stahl, Naturw. Wochenschr. 1905, Bd. 20, S. 689.

N. Andrussow, Peterm. Mitt. 1897, Bd. 43, S. 29.

Podkopajew, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 1923, Bd. 54, S. 767.

Ochsenius¹⁾, der im Jahre 1877 als einer der ersten auf die Bedeutung solcher Art Binnenseen für die Erklärung der großen Salzablagerungen hinwies, führte für die den Binnensee größtenteils abschließenden Landzungen die Bezeichnung „Barre“ ein, und die auf seinen Beobachtungen fußende Theorie der Salzabscheidung wird deshalb als „Barrentheorie“ bezeichnet. Ochsenius glaubte durch Vorgänge dieser Art die gewaltigen Salzablagerungen des deutschen Zechsteinmeeres erklären zu können. Er nahm an, daß sich die Barre am Ende der Salzbildungsperiode schloß, so daß in dem nun abgetrennten Becken auch schließlich die Restlaugen eindampfen mußten; auf diese Weise schieden sich zum Schluß die Kalisalze aus, die wegen ihrer leichteren Löslichkeit länger in Lösung bleiben als die Natrium- und Magnesiumsalze.

Gegen diese Theorie sind von einer Reihe von Forschern Bedenken geltend gemacht worden. Namentlich ist es J. Walther gewesen, der die Barrentheorie mit seiner sogenannten Wüstentheorie²⁾ bekämpft hat. Walther hält zunächst eine Verbindung des deutschen Zechsteinmeeres mit dem offenen Ozean aus paläontologischen Gründen für nicht wahrscheinlich³⁾ und nimmt an, daß dieser gewaltige Salzsee etwa 50 mal so groß gewesen sei, als der Umfang der heute salzführenden Gebiete beträgt. In dem damaligen Wüstenklima verdunstete das Seewasser allmählich und es schied sich zunächst das am schwersten lösliche Salz, nämlich der Gips, aus; ehe aber eine Abscheidung des Steinsalzes NaCl beginnen konnte, mußten mehr als 90% des gesamten Wassers des Zechsteinmeeres verdunsten; daher muß nach Walther die Abscheidung des Steinsalzes bereits in sehr viel enger begrenzten Gebieten vor sich gegangen sein, als die des Gipses, und tatsächlich finden sich die Zechsteinsalze nur in sehr beschränkten Gebieten der Zechsteinablagerungen. Trotz vieler Vorzüge hat diese Theorie doch auch einige schwer vorstellbare Seiten. So ist es z. B. zweifelhaft, ob ein Meer, das nach Walthers Annahme etwa fünfzigmal so groß wie die nord-europäischen Salzlager war, das also z. B. das Mittelmeer an Größe erheblich übertroffen haben müßte, ohne ständige Verbindung mit dem Ozean und ohne erhebliche Süßwasserzuflüsse bleiben konnte, weil es ja bei seiner Größe in klimatisch recht verschiedene Gebiete hineinragen muß.

Beim einfachen Eindampfen eines Binnensees mit einem nach Art und Konzentration des Ozeans zusammengesetzten Wasser würde für je 1000 m Tiefe eine Salzschiebt von höchstens 15 m Mächtigkeit sich bilden können;

¹⁾ C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. Halle 1877. Zentralbl. Min. 1902, S. 551; 537; 620.

²⁾ J. Walther, Gesetz der Wüstenbildung (1. Aufl. Berlin 1900). Zentralbl. f. Min. 1903, S. 211.

³⁾ Vgl. dazu H. Harrassowitz, in Salomon Grundzüge der Geol. Bd. 2, 1, 1925, S. 275.

an ihrem Boden würde eine dünne Schicht Kalk liegen, und etwa 70 cm würde die Mächtigkeit der ausgeschiedenen Gipsschicht betragen, darüber würde Steinsalz und die übrigen Chloride und Sulfate folgen. Eine so häufige Wiederkehr von Steinsalz und Anhydrit, auch in den hangenden Teilen, wäre schwer zu erklären, und eine so große Mächtigkeit von Gips- und Anhydritschichten¹⁾, wie wir sie an vielen Stellen der Erde finden, bietet gewisse Schwierigkeiten für ihre Erklärung.

Infolgedessen versuchte Erdmann²⁾, die in den deutschen Zechsteinsedimenten vorhandenen riesigen Massen von Kalziumsulfat dadurch zu erklären, daß er sehr kalkreiche Zuflüsse zum Zechsteinmeer annahm.

Trotz mancher Mängel bleibt die von Walther begründete Wüstentheorie aber für die Erklärung vieler Tatsachen sehr wertvoll.

Wenn man sich vorstellt, daß ein ausgedehntes, ziemlich flaches Wasserbecken, wie es das Kupferschiefermeer ja wohl im ganzen war (seine durchschnittliche Tiefe dürfte im Durchschnitt nicht über 500 m betragen haben) durch geologische Vorgänge vom Ozean abgeschnitten wird; ferner, daß dieses Becken auf seinem Grunde eine oder mehrere tiefe Senken enthält; so wird bei der oberflächlichen Verdunstung das Wasser in diesen Senken ständig konzentrierter an gelösten Salzen werden und die Salze werden sich zuerst und am reichlichsten in diesen Senken ausscheiden und wenn der Flächeninhalt der Senken im Verhältnis zum Flächeninhalt des gesamten Salzsees klein ist, kann die Mächtigkeit der Salze hier sehr groß werden. Einen vermittelnden Standpunkt, der aber mehr der Anschauung Walthers zuneigt, nimmt Fulda³⁾ ein; er nimmt an, daß das Zechsteinbecken bereits zu Beginn der mittleren Zechsteinzeit seine Verbindung mit dem offenen Ozean verloren hat und daß die Salzlösungen infolge der Eindunstung in verschiedenen Tiefgebieten Salzseen gebildet haben, die der fortschreitenden Eindunstung entsprechend auf immer kleinere Gebiete zusammenschrumpften.

c) Einige Eigenschaften der im Meerwasser gelösten Salze.

Es ist selbstverständlich, daß sich die einzelnen Salze beim Entziehen des Lösungsmittels (Verdunstung) ungefähr in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Löslichkeit aus der wässrigen Lösung ausscheiden, d. h. also die am wenigsten im Wasser löslichen erreichen auch zuerst ihren Sättigungspunkt und fallen zuerst aus. Daher trifft man noch häufiger als Steinsalz in den Sedimenten Ablagerungen von Gips oder Anhydrit und noch früher als der Gips scheidet sich das noch schwerer lösliche Kalziumkarbonat aus.

¹⁾ Um eine 7 m mächtige Gipsschicht zu bilden, würde eine Wassersäule von etwa 10000 m nötig sein.

²⁾ E. Erdmann, Zeitschr. anorg. Chem. 1908, Bd. 21, S. 1685; 1909, Bd. 22, S. 238.

³⁾ E. Fulda, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1924, Bd. 76, M, S. 7—30.

Allerdings wird dieses Verhalten modifiziert durch andere Salze in der Lösung; da die Salze in der zunächst verdünnten Lösung in ihren Ionen vorhanden sind, so sind um so mehr Variationsmöglichkeiten vorhanden für den Abscheidungsprozeß, je mehr verschiedene Salze im Wasser gelöst werden.

Die ersten Versuche, die Reihenfolge der Salzausscheidungen festzulegen, unternahm Usiglio¹⁾ er erhielt nun zwar eine Reihe, in der zunächst Fe_2O_3 aus den Salzlösungen ausfällt, dann der Reihenfolge nach CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , MgSO_4 , MgCl_2 , NaBr , zuletzt KCl , und es zeigte sich, daß die nebeneinander genannten Salze z. T. gleichzeitig ausfallen können; es stellte sich aber heraus, daß die deduktive Methode durch Eindunsten des Meerwassers und Analyse des Bodenkörpers die Gesetze dieser Ausscheidungen nicht ermitteln konnte.

Das große Verdienst, das geologische Problem der Salzablagerung vom physikalisch-chemischen Standpunkt erforscht und im wesentlichen gelöst zu haben gebührt Van't Hoff²⁾ und seinen Schülern.

Die Darstellung im Rahmen dieses Buches soll im wesentlichen die geologische Seite des Problems berücksichtigen; für die physikalische Behandlung des Gegenstandes wird auf die in der Fußnote genannten Arbeiten verwiesen.

Auf Grund des S. 418 mitgeteilten Mittels aus 77 Meerwasseranalysen der Challenger-Expedition errechnet Dittmar folgende Salzgehalte im Meer:

	In 1000 g Wasser	in % aller Salze
NaCl	27,213 g	77,758
MgCl ₂	3,807	10,878
MgSO ₄	1,658	4,737
K ₂ SO ₄	0,863	2,465
CaSO ₄	1,260	3,600
CaCO ₃ (einschl. aller anderer in Spuren vorhandenen Salze)	0,123	0,345
MgBr ₂	0,076	0,217
Zusammen	35,000	100,000

¹⁾ J. Usiglio, Ann. chim. et phys. 1849, III, Bd. 27, S. 92—107, 172—191.

²⁾ J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Bd. 1, 1905, Bd. 2, 1909 (Vieweg u. Sohn). H. Precht u. E. Cohen, Sammlung der in dem Sitzungsber. der Pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1897—1905 erschienen 52 Abhandlungen von Van't Hoff und seinen Mitarbeitern. — Von neueren Arbeiten sind besonders hervorzuheben die Arbeiten von J. D'Ans in „Kali“ 1915, Bd. 9. E. Jänecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, Braunschweig 1923, 2. Aufl. — Ferner zahlreiche Einzelaufsätze verschiedener Autoren in der Zeitschrift Kali, die hier nur zum kleinsten Teil im Text genannt werden können. — Vgl. auch die vorzügliche und leichtfaßliche Darstellung in H. E. Boecke-W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. 2. Aufl. Berlin 1923, S. 453—510.

Die im Meerwasser in wesentlichen Mengen enthaltenen Kationen sind also Ca, Mg, Na, K; zu diesen treten die Anionen Cl und SO_4 , und zwar in der Weise, daß sich jedes Kation mit jedem Anion vereinigen kann; ferner können die meisten der so gebildeten Salzmoleküle für sich allein auftreten oder mit anderen ternäre und quaternäre Systeme bilden, von denen eine Anzahl nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches stabil sind; bei vielen kann auch Wasser ins Molekül aufgenommen werden, sodaß Hydrate entstehen. Im allgemeinen sind die Hydrate weniger beständig als die Anhydride.

Man kann bekanntlich die Löslichkeit eines Salzes im Wasser messen, d. h. man kann feststellen, wieviel Gramm eines Salzes bei einer bestimmten Temperatur im Wasser überhaupt löslich sind; im allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu. So sind z. B. in 100 g Wasser bei 20° C 26,4 g NaCl löslich oder aber 25,6 g KCl; schüttet man mehr Salz in die Lösung, so bleibt es ungelöst als Bodenkörper liegen. Bei einer Temperatur von 50° C dagegen ist die Löslichkeit gestiegen auf 26,8 g NaCl oder auf 30 g KCl. Bei dieser Temperaturzunahme von 30° C sind also in einen Gefäß nur 0,4 g mehr NaCl, im anderen dagegen 4,6 g mehr an KCl in Lösung gegangen. Die Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur ist bei den einzelnen Salzen also verschieden.

Löst man zwei verschiedene Salze gleichzeitig im gleichen Gefäß, so beeinflussen sie sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit; diese kann entweder erhöht oder erniedrigt werden.

Die Nernstsche¹⁾ Regel besagt: „Die Löslichkeit eines Salzes sinkt bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.“ Diese Löslichkeitsverringerung durch Zufügung eines gemeinsamen Ions fällt besonders bei schwerlöslichen Salzen ins Gewicht.

Von den beiden eben als Beispiel angeführten Salzen lösen sich gleichzeitig in 100 g Wasser bei 20° C 10,2 g KCl und 20,3 g NaCl; bei 50° C dagegen 14,7 g KCl und nur 18,5 g NaCl; bei 100° C 22,2 g KCl und 15,9 g NaCl.²⁾

In der gemeinsamen Lösung ist also zunächst die Löslichkeit beider Salze herabgesetzt, die des KCl viel stärker, als die des NaCl; dagegen nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit des KCl zu, während die des NaCl abnimmt. Bei steigender Temperatur muß sich aus einer gesättigten Lösung beider Salze also NaCl allein ausscheiden; kühlt sich dagegen eine gesättigte Lösung ab, so muß aus ihr im Gegenteil KCl ausfallen, während die Lösung nun an NaCl ungesättigt wird; seine Löslichkeit nimmt jetzt mit abnehmender Temperatur zu.

¹⁾ W. Nernst, Theoret. Chemie, 11—15. Aufl., Stuttgart 1926, S. 613.

²⁾ H. Precht u. B. Wittjen, Ber. d. D. Chem. Ges. 1881, Bd. 14, S. 1667.

Von Wichtigkeit für die Löslichkeit der Salze ist auch die Umkehrung des Nernstschen Satzes durch Noyes¹⁾, daß die Löslichkeit eines Salzes erhöht wird durch Zufügung eines zweiten, das mit dem ersten kein gemeinsames Ion besitzt.

d) Ausscheidung von Gips und Anhydrit.

Das häufigste und am weitesten verbreitete Salz, das in fast allen geologischen Perioden an geeigneten Stellen und vorwiegend aus marinen Lösungen ausgeschieden wurde, ist, nächst dem Kalkkarbonat, das Kalziumsulfat in Form von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4). Seine Löslichkeit ist gegenüber dem CaCO_3 erheblich, im Vergleich zu den übrigen Salzen aber sehr gering)²⁾. Infolgedessen ist sein Sättigungs- und Abscheidungspunkt sehr viel schneller erreicht, als der der übrigen Salze und bereits bei relativ geringer Einengung des Meerwassers durch Verdunsten

kann Kalksulfat abgeschieden werden, ohne daß es zur Abscheidung anderer Salze kommt; auch seine etwaige Wiederauflösung in konzentrierten Salzlösungen ist nicht möglich, sobald diese Sulfate enthalten.

Die Untersuchungen von van't Hoff e. s.³⁾ über die Stabilitätsbereiche von Gips und Anhydrit haben gezeigt, daß der Dampfdruck des Gipses oberhalb einer Temperatur von $63,5^\circ$ größer ist, als der der gesättigten CaSO_4 -Lösung in reinem Wasser; in Berührung mit einer solchen gesättigten Lösung muß der Gips sein Kristallwasser verlieren, er geht in Anhydrit über.

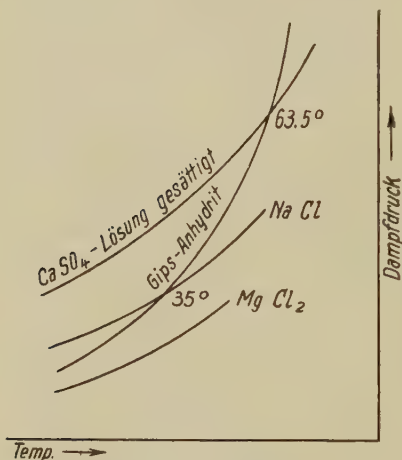


Abb. 60. Bildungsbedingungen für Gips und Anhydrit in Salzlösungen.
(Nach Van't Hoff.)

Also oberhalb $63,5^\circ\text{C}$ scheidet sich aus reiner wässriger Lösung Anhydrit aus, unter $63,5^\circ$ dagegen Gips. Bereits gebildeter Gips muß oberhalb $63,5^\circ\text{C}$ in Berührung mit gesättigter CaSO_4 -Lösung in Anhydrit übergehen.

Tiefer liegt noch die Gips-Anhydritgrenze in einer an Chloriden gesättigten Lösung, wie die Fig. 60 zeigt.

¹⁾ A. A. Noyes, Zeitschr. phys. Chem. 1890, Bd. 6, S. 241; 1892, Bd. 9, S. 603; 1898, Bd. 26, S. 152. — Nernst, a. a. O. S. 616.

²⁾ Nach W. Böttger, Zeitschr. phys. Chem. 1903, Bd. 46, lösen sich bei etwa 20°C 2063 mg in 1 l reinem Wasser.

³⁾ z. B. J. H. Van't Hoff, E. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert, G. Just, Zeitschr. phys. Chem. 1903, Bd. 45, S. 257.

In einer gesättigten NaCl-Lösung beginnt der Gips schon oberhalb 35° sein Wasser abzugeben und van't Hoff¹⁾ beobachtete ferner, daß sich im Meerwasser bereits bei 25° C Anhydrit bildet, sobald gleichzeitig Steinsalz abgeschieden wird, weil das in Abscheidung begriffene CaSO_4 konzentrierte Salzlaugen durchsinken muß, die ihm sein Molekülwasser entziehen.

In einer an MgCl_2 gesättigten Lösung endlich scheidet sich schon oberhalb 0° nicht mehr Gips, sondern nur noch Anhydrit ab.

Die Tatsache, daß auf den großen Salzlagerstätten Anhydrit und nicht Gips als Gemengteil der Salzgesteine auftritt, erklärt sich mithin z. T. aus der hohen Konzentration der Chloridlaugen.

Ursprünglich ist aus dem Meerwasser wohl teilweise auch Gips abgeschieden worden; sobald aber eine stärkere Konzentration an Chloriden eintrat, konnte bereits gebildeter Gips durch die Einwirkung der Salzlösungen in Anhydrit umgewandelt werden²⁾.

Besonderes Interesse haben oft die Wechsellagerungen von Anhydrit und Steinsalz in der Anhydritregion des Staßfurter Steinsalzlagers erregt. In dieser Anhydritregion wechseln zahllose 5—9 mm starke Anhydritlagen mit 8—10 cm mächtigen Steinsalzbänken ab und bilden die sogenannten „Jahresringe“. Van't Hoff³⁾ fand, daß die in den Jahresringen abgelagerte Kalziumsulfatmenge annähernd zur abgeschiedenen NaCl-Menge in dem Verhältnis stehe, wie im normalen Meerwasser; er faßte zuerst diese eigenartige Wechsellagerung auf als bedingt einerseits durch die wechselnde Löslichkeit des CaSO_4 mit dem Temperaturwechsel der Jahreszeiten (daher „Jahresringe“), andererseits durch periodische Zufuhren von neuen Kalziumsulfatmengen. Diese können aber wohl auch durch weiteres Eindunsten des Meerwassers entstehen, da ja nur so viel von einem Salz ausfällt, als über den Sättigungspunkt hinausgeht. Das übrige bleibt zunächst in Lösung und wird erst dann z. T. wieder abgeschieden, sobald die Lösung wieder an dem Salz übersättigt ist. Rozsa⁴⁾ schloß sich im wesentlichen der Ansicht van't Hoffs an, daß die Anhydritschnüre durch die jährlichen Klimaschwankungen entstanden seien und wies auf das gesteigerte Vorkommen von Ton, Sand und Bitumen in diesen Anhydritschnüren hin (vgl. die interessanten Analysen auf S. 37 seiner Arbeit). D'Ans⁵⁾ betonte aber, daß diese Annahme nicht sicher begründet sei und nahm an, daß die Abscheidungen durch periodische Überflutungen mit neuen Meerwassermengen bedingt seien; das CaSO_4 muß bei dem darauffolgenden Eindunstungsprozeß der an NaCl nicht mehr ganz gesättigten Lösung zuerst ausfallen.

¹⁾ J. W. Van't Hoff u. P. Farup, Sit. Ber. Ak. Wiss. Berlin 1903, S. 1000.

²⁾ Van't Hoff u. F. Weigert, Sitz. Ber. Ak. Wiss. Berlin 1901, S. 1140—1148.

³⁾ Van't Hoff, Ozean. Salzablagerungen. Bd. 2, S. 77.

⁴⁾ M. Rozsa, Zentralbl. f. Min. 1917, S. 35—41.

⁵⁾ J. D'Ans, Kali. 1915, Bd. 9, S. 265.

Die für die Bildung von Kalziumsulfat nötigen Bestandteile — Kalk und Schwefelsäure — sind in kleinen Mengen in Verwitterungslösungen vielfach vorhanden und wenn kalkreiche Wässer mit solchen zusammentreffen, die genügende Mengen von Schwefelsäure, z. B. durch Oxydation von Sulfiden (bes. FeS_2) enthalten, so kann unter günstigen Umständen Gips abgeschieden werden. Ein typisches Wasser dieser Art beschrieben Howe und Campbell¹⁾ aus Yukatan.

Ferner kann natürlich irgendwo gebildeter Gips gelöst und an anderer Stelle abgesetzt werden. Beispiele dafür sind häufig.

Aus Salzwasser abgeschiedener Gips kann wegen seiner geringen Löslichkeit auch liegen bleiben, wenn die gleichzeitig abgeschiedenen Salze längst fortgelöst sind.

Durch Einwirkung SO_4 -haltiger Lösungen kann Kalk in Gips übergehen: die Volumenzunahme dabei ist wesentlich. Ob der Vorgang in der Natur zur Bildung von erheblichen Gipslagern führt, ist nicht bekannt.

Durch nachträgliche Aufnahme von Wasser kann sich Anhydrit in Gips umwandeln. Die Volumenzunahme bei diesem Prozeß beträgt 60,30%²⁾. Diese Umwandlung geschieht besonders dort, wo durch tektonische Verhältnisse Anhydritgesteine zutage treten, wie am Südharz und am Kyffhäuser.

e) Steinsalz.

Von den übrigen im Meerwasser gelösten Salzen besteht die Hauptmenge, nämlich mehr als 77%, aus Chlornatrium. Infolgedessen wird auch dessen Sättigungs- und Ausscheidungspunkt am schnellsten erreicht, lange bevor die Konzentration der Sulfate und Chloride von Mg und K weit genug getrieben ist. Da, wie vorhin erwähnt, seine Löslichkeit durch die Gegenwart anderer Chloride merklich herabgemindert wird und z. T. auch bei steigender Temperatur sinkt (S. 439), so ist es leicht verständlich, daß Steinsalzablagerungen im Laufe der geologischen Zeiträume vielfach und an den verschiedensten Arten bei passender Gelegenheit zur Abscheidung gekommen sind; in der Tat weist fast jede Formation an irgend welchen Stellen der Erdrinde unter ihren Sedimenten auch Steinsalzeinlagerungen auf und infolge der verhältnismäßig nicht zu großen Löslichkeit des Steinsalzes können gelegentlich Steinsalzlager sogar zutage ausgehen und sich unmittelbar im Ausgehenden erhalten in Gebieten, die nicht ein arides, sondern ein niederschlagsarmes Klima haben, wie z. B. das bekannte Vorkommen von Cardona in Nordspanien; ein Gebiet, das immerhin wohl 20–25 Regentage im Jahre aufweist. Andererseits kann Steinsalz und sogar Gips in niederschlagsreicheren Gebieten durch den Grundwasserstrom ausgelaugt werden, wie das z. B. im

¹⁾ J. Howe u. H. Campbell, Amer. Journ. Sci. 1896, IV 2, S. 413.

²⁾ C. R. van Hise, Treatise on metamorphism. 1904, S. 357.

mittleren Muschelkalk usw. Norddeutschlands häufig der Fall ist. Dann kommen die durch solche salzhaltigen Gesteine laufenden Quellen als „Solquellen“ zutage.

Im allgemeinen haben die aus dem Meereswasser oder aus Seen mit ähnlicher Zusammensetzung ausgeschiedenen Steinsalzlager Gips oder Anhydrit im Liegenden und sind auch nicht selten mit Anhydritlagen durchwachsen. Doch gibt es auch zahlreiche Steinsalzlager, denen diese Unterlage fehlt; solche Lager sind dann häufig dadurch entstanden, daß an anderer Stelle primär abgesetzte Salzlager aufgelöst und der Chlornatriumgehalt sekundär an anderer Stelle wieder abgeschieden wurde. Solches Wasser hat dann keinen Kalk und kein Sulfat in wesentlichen Mengen enthalten¹⁾.

f) Die übrigen Meeressalze.

Nach Abscheidung der Hauptmenge der NaCl bleiben im wesentlichen noch weiter die Kationen Na, K, und Mg sowie die Anionen Cl und SO₄ in Lösung und die Konzentration der übrigen Mg-, Na- und K-Salze im normalen Meerwasser gegenüber dem NaCl ist so gering und ihre Löslichkeit so groß, daß es in der Mehrzahl der Fälle nicht zu ihrer Abscheidung kommt; sie bleiben möglichst lange in Lösung und werden bei geeigneten Änderungen des geologischen Zustandes der Erdoberfläche wieder ins Meer aufgenommen. Ablagerungen solcher Salze sind im allgemeinen sehr selten.

Bei der Abscheidung kann aber jedes Kation mit jedem der beiden Anionen in Verbindung treten. Daraus ergibt sich eine Reihe von Kombinationen, deren Existenz durch Konzentration und Temperatur bei gleichbleibendem Druck bedingt ist.

Wir erhalten auf diese Weise mehrere „reziproke Salzpaare, d. h. solche, die aus zwei Kationen, also z. B. K₂⁺⁺ und Na₂⁺⁺ und den beiden Anionen Cl₂⁻⁻ und SO₄⁻⁻ bestehen unter Wahrung der Gleichgewichtsbedingungen.

In diesen Systemen kann also ebensogut ein Salz K₂Cl₂ neben Na₂SO₄, wie Na₂Cl₂ neben K₂SO₄ sich bilden und es entsteht die Gleichung



Sind also drei Komponenten gegeben, so ist dadurch auch die erforderliche Menge der vierten bestimmt und das gegenseitige Verhältnis dieser vier Komponenten kann unter gleichbleibendem Druck bei gegebener Temperatur in nur zweidimensionaler Figur dargestellt werden.

Dabei können die einzelnen Salze verschiedene Hydrate bilden und außerdem können Doppelsalze auftreten zwischen den einzelnen Komponenten, in dem auf der Abb. 61 dargestellten Falle also z. B. der Glaserit. Bei 4,4°

¹⁾ Vgl. die Erklärung von E. Branson, Bull. Geol. Soc. Amer. 1915, Bd. 26, S. 231—242.

können Steinsalz, Sylvin, Glaserit und Glaubersalz neben einander bestehen; bei 25° stellt sich das Thenarditfeld zwischen Steinsalz und Glaubersalz ein, also das wasserfreie Natriumsulfat. Punkte, an denen vier Salze neben-

einander auftreten können, bestehen nicht mehr.

Eine eingehende Behandlung der Genesis der einzelnen Salze vom physikalisch-chemischen Standpunkt kann hier nicht gegeben werden; es wird auf die S. 438 angegebene Literatur verwiesen, vielmehr können hier nur allgemeingültige geologische Tatsachen hervorgehoben werden, soweit sie sich bisher ergeben haben.

Die weitaus größten und berühmtesten fossilen Magnesium- und Kalisalz- ausscheidungen sind die sogenannten Kalisalzlagernstätten Mitteldeutschlands, deren Genesis noch immer nicht völlig geklärt ist¹⁾.

Die für die Bildung von Anhydrit und Gips, die das Liegende der norddeutschen Salzablagerungen bilden, gültigen Gesichtspunkte sind bereits erwähnt (S. 440).

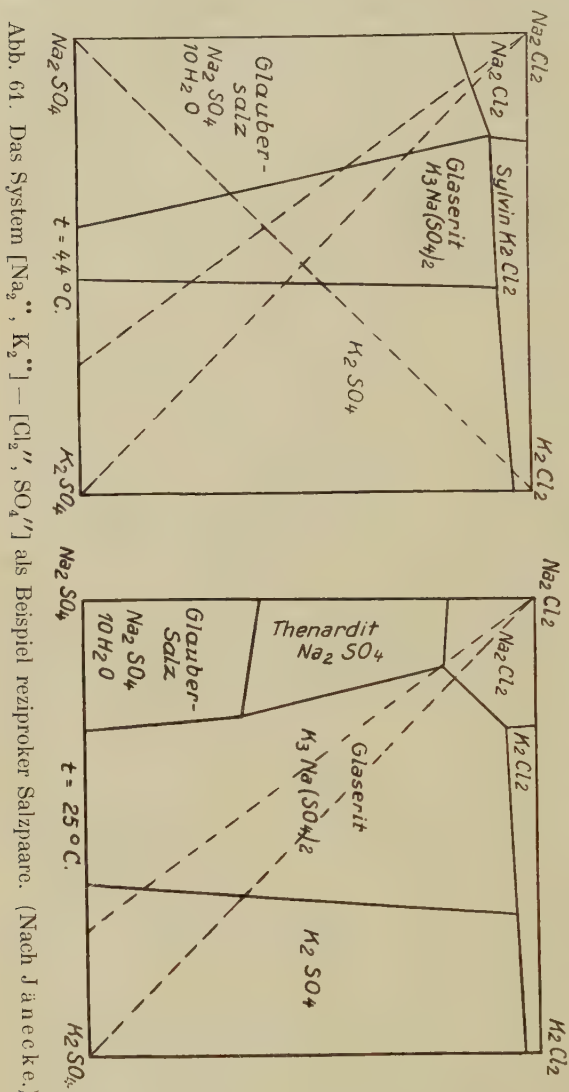


Abb. 61. Das System $[Na_2, K_2] - [Cl_2, SO_4]$ als Beispiel reziproker Salzpaare. (Nach Janeček.)

Vermutlich stellen der Zechsteinkalk im Unteren Zechstein und der Stinkschiefer (bituminöser Kalk) an der Grenze vom Mittleren zum Oberen Zechstein die ersten karbonatischen Ausscheidungen des Zechsteinmeeres vor Ablagerung der anderen Salze dar.

¹⁾ E. Fulda, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1923, Bd. 75 A, S. 1—13; ebenda 1924, Bd. 76 M, S. 7—30.

Die Abscheidung der Wechsellagerung von Anhydrit und Steinsalz in der Anhydritregion an der Basis der älteren Salzfolge ist ebenfalls kurz besprochen S. 441.

Wenn die Salzlösungen konzentriert genug sind, geht nach Abscheidung der Hauptmenge des Kalziumsulfates ein Restteil desselben mit Natriumsulfat zusammen und bildet Glauberit (CaSO_4 , Na_2SO_4), auch ein Teil des Magnesium- und des Kaliumsulfates ist bereits konzentriert genug, um Langbeinit (2MgSO_4 , K_2SO_4) zu bilden; diese beiden Salze treten als primäre Bildungen noch vorwiegend in der Anhydritregion des älteren Steinsalzes auf; außerdem finden sie sich, jedoch stets als jüngere Bildungen, in den hangenden Teilen der Salzlager.

Über der Anhydritregion folgt die Polyhalitregion; diese besteht ebenfalls im wesentlichen aus Steinsalz mit 2—4 cm mächtigen Lagern von Polyhalit (2CaSO_4 · MgSO_4 · K_2SO_4 · $2 \text{H}_2\text{O}$), die man ebenfalls als Jahresringe angesprochen hat. An anderen Stellen, außerhalb der deutschen Kalisalzablagerungen, wurde statt der Polyhalits Syngenit (CaSO_4 · K_2SO_4 · H_2O) im entsprechenden Horizont gebildet, z. B. bei Kalusz in Galizien; er wird deshalb als Äquivalent des Polyhalits angesehen. Langbeinit und Polyhalit erweisen bereits eine erhebliche Anreicherung der Lösungen an Magnesiumsulfat. Diese Anreicherung geht weiter, so daß in der darüber liegenden Zone, der Kieseritregion, bereits neben dem vorherrschenden Steinsalz Bänken von reinem Magnesiumsulfat in Form von Kieserit (MgSO_4 · H_2O) aus den Laugen abgeschieden werden. Diese Bänke bestehen aus einem sehr dichten und meist sehr wenig fremde Bestandteile enthaltenden Gestein von feinen bis grobkörnigen Kieseritkristallen, die bei der Behandlung mit Wasser oder mit Salzlösungen auseinanderfallen. In dieser Zone sind bereits die Laugen so weit eingedampft, daß in ihr das erste Kalisalz, der Carnallit (KCl · MgCl_2 · $6\text{H}_2\text{O}$) als Nebengemengteil aufzutreten pflegt. Bildung von Bittersalz (MgSO_4 · $7 \text{H}_2\text{O}$), das ebenso zusammengesetzt ist wie der Kieserit, aber 7 Moleküle Wasser enthält, wird durch die dehydratisierende Wirkung der noch vorhandenen MgCl_2 -Laugen verhindert; das Bittersalz findet sich daher nur als jüngere Bildung auf den Kalisalzagerstätten. Die Kieseritregion enthält im Durchschnitt ungefähr 65% Steinsalz, 17% Kieserit, 13% Carnallit, 3% Bischofit (MgCl_2 · $6 \text{H}_2\text{O}$) und 2% Anhydrit. Die Bildung von Polyhalit hat in diesem Stadium der Salzabscheidung vollständig aufgehört.

Das letzte Stadium in diesem Konzentrationsprozeß, das in der obersten Zone der älteren Salzfolge erhalten ist, ist die Bildung der Carnallitregion. In dieser Zone sind die am leichtesten löslichen Chloride und der Rest der Sulfate durch annähernd völliges Eindampfen der „Mutterlaugen“ zur Abscheidung gezwungen worden. Neben dem die Hauptmenge bildenden Carnallit (KCl · MgCl_2 · $6\text{H}_2\text{O}$) sind hier vorwiegend Sylvit (KCl),

Tachyhydrit ($2 \text{ MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$) und Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) vorhanden. Das Carnallitgestein besteht in seiner durchschnittlichen Zusammensetzung aus 55% Carnallit, 25% Steinsalz, 16% Kieserit, 2% Anhydrit 1% Ton und 1% anderen Mineralien.

Diese leichtlöslichen Salze sind fast stets bedeckt von einer Tonschicht, dem sog. Salzton, der die Schichtenfolge nach oben wasserdicht abschließt. In ihm finden sich gelegentlich marine Fossilien¹⁾. Er scheint also, zum Teil wenigstens, ein marines Sediment darzustellen. Fulda²⁾ nimmt sogar an, daß bei dieser neuen Meerestransgression ein über dem Carnallitlager vielleicht ursprünglich abgeschiedenes Lager von Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) durch das Meer restlos aufgelöst und dem Carnallitlager auch z. T. sein Chlormagnesiumgehalt wieder entzogen wurde. Dieses wurde dadurch an vielen Stellen in Hartsalz, ein Gemenge von Steinsalz, Sylvin und Kieserit, umgewandelt, oder in ein an Langbeinit ($2 \text{ MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) reiches Gestein. Durch die Anreicherung mit MgCl_2 wurde die Lösung von KCl , NaCl und MgSO_4 im wesentlichen verhindert. Das abermals eindunstende Meerwasser konnte im nord- und mitteldeutschen Hauptbecken nach erneutem Abschluß vom Meere eine neue, die „jüngere“ Salzfolge, im Hangenden der älteren absetzen. An vielen anderen Stellen der Erdrinde sind die leichtlöslichen Salze der oberen Zone z. T. überhaupt nicht zur Abscheidung gelangt, weil die konzentrierten Salzlaugen mit den leichtlöslichen Chloriden durch Hebung des Untergrundes, oder durch Verbindung mit dem Meere, durch Klimaänderung usw. entweichen konnten. Oder aber die der Carnallitzone entsprechenden Salze mögen vielleicht auf manche großen Salzlagernstätten ursprünglich abgeschieden worden sein; wenn sie aber nicht von einer schützenden Tondecke überdeckt und so allen weiteren Einflüssen entzogen werden, so müssen sie wieder aufgelöst und fortgespült werden, sobald das bisherige Wüstenklima in ein feuchtes umschlägt. So ist es zu erklären, daß an vielen Stellen der Erde und in allen Formationen seit dem Kambrium zwar Steinsalzalagerungen zu finden sind, in der Mehrzahl der Fälle fehlen die Kalisalze heute gänzlich.

Van't Hoff³⁾ wies zuerst darauf hin, daß ein normales Meerwasser beim Eindunsten eine erheblich andere Salzfolge ausscheiden würde, als die, die in den deutschen Kalilagern vorhanden ist. Er teilte diese theoretisch errechneten Ablagerungen in fünf Zonen, die von Rinne⁴⁾ folgendermaßen weiter untergeteilt wurden und deren Mächtigkeit für eine Gesamtmächtigkeit der Schichten B bis E angegeben werden.

¹⁾ E. Zimmermann, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1904, Bd. 56, S. 47.

²⁾ E. Fulda, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1921, S. 162.

³⁾ J. H. van't Hoff, Ozean. Salzablag. 1909, Bd. 2, S. 40.

⁴⁾ F. Rinne, Fortschr. d. Min. usw. 1920, Bd. 6, S. 113.

	van 't Hoff		Rinne	NaCl mit
Zone E	Steinsalz mit Bischofit, Carnallit, Kieserit	62 m	Bischofit-Zone	Bischofit, Carnallit, Kieserit
Zone D	Steinsalz mit Kieserit und Carnallit	6 m	Carnallitzone	NaCl mit Kieserit, Carnallit
Zone C	Steinsalz mit Kieserit und Kainit	24 m	Kainitzone	NaCl mit Kieserit, Kainit, Hexahydrat, Kainit, Reichardt- tit, Kainit
Zone B	Steinsalz mit Astrakanit oder Reichardtit	8 m	Kali-Mg-Sulfatzone Kalifreie Mg-Sulfatzone	NaCl mit Reichardtit, Leonit. NaCl mit Reichardtit, Astrakanit
Zone A	Steinsalzzone		Polyhalitzone Anhydritzone Gipszone	NaCl mit Polyhalit NaCl mit Anhydrit NaCl mit Gips Gips ohne Salz

In unseren Kalisalzlagern fehlen nun die Schichten B und E, und die Schichten C und D sind nicht immer typisch ausgebildet. Das Verhältnis $K_2:Mg$ und das $SO_4:Mg$ sind im Meerwasser andere als im Salzlager¹⁾ nämlich

	$K_2:Mg$	$SO_4:Mg$
Im Meerwasser theoretisch	1:10,9	1:3
Im Salzlager	1: 4,33	1:1,57

Aus diesen wesentlichen Differenzen schließt man auf einen erheblichen Verlust an $MgCl_2$ ²⁾.

Recht instruktiv ist auch die Berechnung der Salzmengen im Meerwasser und im Salzlager der Magdeburg-Halberstädter Mulde, die Erdmann³⁾ aufgestellt hat und in der die Steinsalzmenge stets gleich 100 gesetzt ist:

¹⁾ J. D'Ans, Kali. 1915, S. 268.

²⁾ O. Riedel, Zeitschr. Krist. 1912, Bd. 50, S. 179—183, vgl. D'Ans, a. a. O.

³⁾ Erdmann, Zeitschr. Angew. Chemie. IV. Kalitag. S. 15.

	Meerwassersalze	Staßfurter Salze	Salzmengen in % des Meerwasser- salzes
	Mächtigkeit in m	Mächtigkeit	
Anhydrit	3,4	5,7 [20,4]	169 [606]
Steinsalz	100,0	100,0	100
Kieserit	7,2	2,2	31
Carnallit	14,0	4,7	33
Bischofit	23,5	—	—

Die eingeklammerten Zahlen gelten, wenn der liegende Anhydrit mitgerechnet wird.

Van 't Hoff¹⁾ wies ferner darauf hin, daß die in den Salzlagerstätten vorhandene Menge an CaSO_4 sehr viel größer ist, als aus den Löslichkeitsverhältnissen in einem eindunstenden Salzsee errechnet werden kann; und es ist vielfach auf die Notwendigkeit des Zuflusses von Ca-haltigen Wässern hingewiesen worden. Fulda²⁾ versuchte dagegen die ungewöhnliche Menge von Anhydrit dadurch zu erklären, daß er annahm, daß während der Zeit der Verbindung mit dem Ozean massenhaft Plankton in den Salzsee eingeschwemmt worden sei und daß das sich zersetzende Eiweiß des im Salzwasser schnell absterbenden Planktons durch das Freiwerden von Schwefel allen im Wasser vorhandenen Kalk in CaSO_4 umgewandelt habe³⁾. Weiterhin ist hervorgehoben worden, daß z. B. in der Carnallitzzone etwa 20—25% Steinsalz vorhanden ist, obwohl doch in einer an Carnallit gesättigten Lösung das ausfallende Salzgemenge bei 25° C nur einen NaCl-Gehalt von 2,3% und bei 83° C einen solchen von 2,8% haben könnte.

Aus diesen und anderen Beobachtungen und ferner aus den hohen für manche Salze nötigen Bildungstemperaturen hat man geschlossen, daß die Salzlagerstätten größtenteils nicht mehr in ihrem ursprünglichen Zustande vorliegen können, sondern, daß sie eine Metamorphose durchgemacht haben, die mit der der metamorphen Silikatgesteine in gewissem Sinne vergleichbar ist. Insbesondere durch die Untersuchungen von R. Lachmann⁴⁾ und von E. Jänecke⁵⁾ ist diese Anschauung ziemlich allgemein angenommen worden.

Danach wird angenommen, daß die Salzlager nach ihrer Bildung in größere Erdtiefen abgesunken seien (daß auf ihnen mindestens 3 500 m jüngerer Sedimente gelegen haben) und daß dann durch den auflastenden Druck und

¹⁾ J. H. van't Hoff, Ozean. Salzabl. 1909, II, S. 42 u. 77.

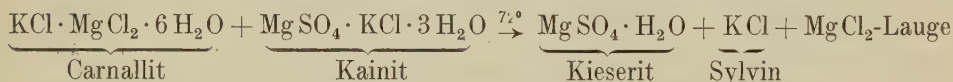
²⁾ E. Fulda, Zeitschr. f. pr. Geol. 1921, S. 161.

³⁾ Vgl. dazu Krull, Kali. 1919, S. 296.

⁴⁾ Sv. Arrhenius u. R. Lachmann, Geol. Rdsch. 1912, Bd. 3, S. 139—157. — R. Lachmann, Der Salzauftrieb, Halle a. S. 1911 und 1912; ferner Kali, 1911, Bd. 4, 1912, Bd. 6, S. 342 ff.; Zentralbl. f. Min. 1917, S. 414—426.

⁵⁾ E. Jänecke, bes. seine Zusammenfassung in „Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, Braunschweig“. 2. Aufl. 1923.

die erhöhte Wärme (110—120°) die primären Salze geschmolzen und umkristallisiert seien; weiterhin seien bei dem späteren Wiederaufsteigen der Salze (vgl. Salzhorste) bis zu wenigen 100 m unter Tag rückläufige Reaktionen eingetreten. Besonders das Carnallitgestein ist für derartige Umwandlungen geeignet, weil die in ihm enthaltenen Mineralien viel Kristallwasser enthalten, das in Freiheit gesetzt als MgCl_2 -Lauge aus dem Gestein auswandern und ein Hartsalz (Sylvin, Kieserit, Steinsalz), zurücklassen könnte:



Die von van't Hoff und anderen beobachteten hohen Bildungstemperaturen vieler Salzmineralien und die leichte Umwandlung vieler Paragenesen in andere spricht für diese Anschauung. Eine eingehende Besprechung dieser Vorgänge ist in diesem Zusammenhang leider unmöglich. Für ein genaueres Studium dieses interessanten Gegenstandes muß auf die zusammenfassende schöne Arbeit von E. Jänecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, 2. Aufl., Braunschweig 1923 hingewiesen werden. Am Schluß dieses Abschnittes sind ferner einige Daten für die Bildungs- und Umwandlungstemperaturen einiger Salze angegeben.

Gegen diese Anschauung über die thermo-metamorphe Umwandlung der Salze hat sich in neuester Zeit besonders Fulda¹⁾ gewandt; er versucht zu erweisen, daß abgesehen von den „posthumen“, d. h. durch nachträgliche Einwirkung des Grundwassers gebildeten Salzen alle Kalisalze ursprüngliche Bildungen der Zechsteinzeit seien, die keine chemischen Umwandlungen in späterer Zeit erfahren haben.

Er nimmt an, daß die infolge Verdunstung in einem Salzsee in der obersten Wasserschicht eintretende erhöhte Konzentration der Lösung zunächst Vertikalströmungen bewirkt, durch die die Konzentration und die Dichte der Lösungen nach der Tiefe allmählich ausgeglichen werden, daneben Horizontströmungen, die durch die schnellere Erwärmung der flacheren Seeteile bedingt werden. Da nun die einzelnen Salze verschiedene Viskosität innerhalb der Gesamtlösung besitzen, so verursachten die Horizontalströmungen eine Entmischung der Mutterlaugen; infolgedessen konnten im Zechsteinbecken gleichzeitig und nebeneinander Lösungen existieren, die bei höherem Kaliumgehalt Hartsalz, bei geringerem K-Gehalt Carnallitgesteine bilden mußten. Ebenso können infolge lokaler Laugenentmischungen Steinsalz und Sylvinit (Gemeenge aus Sylvin und Steinsalz), oder Sylvinit und Carnallitgesteine nebeneinander in derselben Gesteinsbank sich abgeschieden haben. Für Hartsalz und Carnallit sind Bildungstemperaturen über 83° nötig; diese glaubt er unmittelbar durch die Wärmespeicherung der Sonnenstrahlen erklären zu können.

¹⁾ E. Fulda, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1924, Bd. 76, M. S. 7—30.

Van t'Hoff¹⁾ fand bei seinen Untersuchungen zunächst die folgenden Minimal- und Maximaltemperaturen für die Bildung einzelner Salzarten:

Untere Bildungsgrenze bei	4,5° C:	Astrakanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
	10 ° C:	Glauberit $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
	13 ° C:	Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	15,5° C:	Thenardit Na_2SO_4
	18 ° C:	Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	37 ° C:	Langbeinit $2 \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SCl}^4$
Obere Bildungsgrenze bei	18 ° C:	Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
	85 ° C:	Kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Na-freier Lösung. (In Na-haltiger Lösung bei 83°).

Wasserfreie und wasserärmere Salze sind im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen stabiler als die wasserreichen; daher verschwinden bei Temperaturerhöhung Salze, die bei niederen Temperaturen beständig sind und werden durch andere ersetzt. Van't Hoff unterschied von diesem Gesichtspunkt aus drei Perioden:

1. Periode: Fortfallen von Schoenit bei 26°
(25—37°) Fortfallen von Reichardtit bei 31°
2. Periode: Auftreten von Langbeinit bei 37°
(37°—55°) Auftreten von Loewit bei 43°
Auftreten von Vanthoffit bei 46°
3. Periode: Fortfallen von Astrakanit bei 60°
55°—83° Fortfallen von Leonit bei 61,5°
Fortfallen von Kainit bei 83°

Die Umwandlung von Salzparagenesen, die bei niedriger Temperatur gebildet wurden in solche, die bei höherer Temperatur beständig sind, gibt die folgende Zusammenstellung:

Schoenit + Chlorkalium	25,5°	Leonit + Glaserit
Reichardtit + Kainit	27,0°	$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + Leonit
MgSO_4 + Kainit	31,5°	Kieserit + Leonit
Kieserit + Leonit	37,5°	Astrakanit + Langbeinit
Astrakanit + Langbeinit	47,0°	Loewit + Leonit
Leonit + Kainit	55,0°	Langbeinit + Sylvin
Leonit + Astrakanit	56,5°	Loewit + Glaserit
Glaserit + Astrakanit	59,5°	Loewit + Vanthoffit
Leonit + Sylvin	60,5°	Langbeinit + Glaserit
Carnallit + Kainit	72,0°	Kieserit + Sylvin.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Zeitschr. Elektrochem. 1902, Bd. 11, S. 709.

Kiesel — Sedimente.

a) Organogene Kieselsäureabscheidungen.

Nach den Berechnungen von Clarke¹⁾ werden dem Meere jährlich etwa 319 170 000 metr. Tonnen SiO_2 durch die Flüsse der Erde zugeführt, während nur geringe Mengen von Kieselsäure im Meerwasser vorhanden sind, die nach Raben²⁾ zwischen 0,2 bis 1,4 mg im Liter schwanken.

Ein großer Teil der Planktonlebewesen entzieht nun dem Wasser ständig erhebliche Mengen von Kieselsäure, die sie zum Bau ihrer Panzer gebrauchen; die Hauptgruppen dieser Lebewesen sind die Diatomeen (Kieselalgen) und die Radiolarien, ferner gewisse Kiesel Schwämme.

Die Diatomeen leben im Süßwasser wie im Meerwasser und zwar reichlicher in solchem mit geringem Salzgehalt als im stark salzhaltigen Wasser; vor den Mündungen der großen Flüsse und in den arktischen und antarktischen Meeren, besonders in der Nähe der Packeisgrenze finden sie besonders günstige Vegetationsbedingungen. Die Radiolarien sind ausschließlich marine Lebewesen, die ihre wesentliche Verbreitung in der Hochsee der tropischen Meere haben.

Zweifelloos verbrauchen diese Organismen einen wesentlichen Teil der durch Verwitterungsvorgänge gelösten und von den Flüssen ins Meer hinausgeschafften Kieselsäure; außerdem hat man ihnen die Fähigkeit zugeschrieben, unmittelbar aus den im Wasser befindlichen suspendierten Ton-, Staub- und vulkanischen Aschenteilen Kieselsäure herauszulösen und für ihren Lebensprozeß zu assimilieren³⁾.

Die Kieselsäure ist in den Skeletten der Radiolarien, der Diatomeen und der Kiesel Schwämme in der relativ löslichen wasserhaltigen Gelform vorhanden, als Opalsubstanz; sie sind daher durch die Bildung von Hydroxylionen (Entstehung von Ammoniak bei der Zersetzung organischer Substanz) ziemlich leicht zerstörbar.

Die Diatomeen können namentlich in stehendem Süßwasser unter günstigen Bedingungen eine derart gesteigerte Vegetation aufweisen, daß die zu Boden sinkenden Kieselpanzer abgestorbener Individuen fast ausschließlich das Sediment am Boden des Gewässers bilden können. Ablagerungen von Diatomeen sind unter der Bezeichnung Kieselguhr, Triepel, Polierschiefer weit verbreitet und werden zu industriellen Zwecken gebraucht. Diese Diatomeenerden können noch eine erhebliche Menge organischer Substanz enthalten; je nach dem Grade ihrer Reinheit sind sie grau-grün, grau, im reinsten Zustande schneeweiß; sehr leicht, und besteht in der Hauptsache aus Kieselsäure, wie die folgenden Analysen zeigen:

¹⁾ F. W. Clarke, Data of Geochemistry, U. S. Geol. Surv. 1916, Bull. 616, S. 136.

²⁾ E. Raben, Wissenschaftl. Meeresuntersuchungen, Kiel 1910, Bd. 11, S. 311.

³⁾ J. Murray, u. R. Irvine, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 1891, Bd. 18, S. 229.

	Altenschlirf,	Unterlüß, Lüneburger Heide			
	Hessen	weiß	grau	grün	braungrün
SiO ₂	90,08	89,17	81,25	71,22	59,73
TiO ₂	0,50	0,12	0,15	0,14	n. best.
Al ₂ O ₃	0,97	1,89	1,82	4,09	1,52
Fe ₂ O ₃	2,68	0,35	1,34	2,22	
CaO	Spur	Spur	0,18	Spur	0,58
MgO	0,30	0,22	0,20	Spur	Spur
K ₂ O	0,41	0,39	0,69	0,79	n. best.
Na ₂ O	0,53	0,69	0,68	0,54	n. best.
H ₂ O	3,50	3,49	5,26	4,83	8,88
Organ. Subst. } + CO ₂	1,03	3,58	8,43	16,17	29,01

(Nach J. Stoller, in Festschrift Verein. Kieselguhrwerke, Hannover 1925, S. 4 und Geol. Karte von Preußen 1912 Lief. 188, Bl. Unterlüß, S. 13, dort Literatur.)

Interessant ist ein von Hahn¹⁾ in Diatomeenlagern beobachtetes proteínartiges Gel. Wesentlich stärker mit fremden Substanzen gemischt sind die diatomeen- und radiolarienreichen Absätze des Meeres. Hier kann man beobachten, daß die feinschaligen Arten in den Tiefseesedimenten fehlen; bei den z. T. erheblichen Tiefen, die die kleinen Kieselpanzer bis zu ihrem endgültigen Absatz durchsinken müssen, werden sie vom Meerwasser aufgelöst, bevor sie auf dem Boden ankommen; infolgedessen herrschen die dickschaligen Formen ganz wesentlich vor.

Die durchschnittliche petrographische Zusammensetzung der Diatomeenschlämme und Radiolarienschlämme zeigen die folgenden Zusammenstellungen der Ergebnisse der Challenger-Expedition²⁾:

1. Diatomeenschlamm		(Mittel aus 5 Proben)
Pelagische Foraminiferen	18,21	
Benthonische Foraminiferen	1,60	
Andere Kalkorganismen	3,15	
Organisch abgeschiedener Kalk		22,96%
Kieselorganismen	41,00	
Mineral- und Gesteins-Bruchstücke	15,60	
Feinster Schlamm (Ton)	20,44	
Kieselsäure und Silikate		87,04%
		100,00%

¹⁾ F.V. v. Hahn, Koll. Zeitschr. 1925, Bd. 37, S. 300—303; Zentralbl. Min. 1925, A, S. 353—356.

²⁾ Challenger Report, Deep-sea deposits (Murray u. Renard). 1891.

2. Radiolarienschlamm (Mittel aus 9 Proben)	
Pelagische Foraminiferen	3,11
Benthonische Foraminiferen	0,11
Andere Kalkorganismen.	0,79
Organisch abgeschiedener Kalk	4,01%
Kieselorganismen	54,44
Mineral- und Gesteins-Bruchstücke.	1,67
Ton.	39,88
Kieselsäure und Silikate	95,88 %

Entsprechend dem wechselnden Anteil der andern Gemengteile wechselt die Zusammensetzung dieser Tiefseesedimente wesentlich.

Kieselschwämme. Unter den Kieselschwämmen leben die Gruppen der Monaxonia (Monaktinelliden) und die Tetraxonia (Tetraktinelliden) vorwiegend in flachem Wasser; zu den Monaxonien gehören die meisten heute in geringer Tiefe lebenden Seeschwämme und auch die wenigen bekannten Süßwasserschwämme. Die Triaxonia (Hexaktinelliden) bewohnen heute die tieferen Teile der Weltmeere jenseits der sogenannten 100-Fadenlinie, und zwar vorwiegend die Tiefen zwischen 400 und 6 000 m. Fossil finden sie sich bereits im Kambrium und Silur.

Stellenweise können die Kieselschwämme in solchen Mengen auftreten, daß die Skelettelemente der zerfallenen abgestorbenen Kolonien einen wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Sedimentes nehmen, so z. B. häufig im norddeutschen Flammenmergel; meist aber enthalten die Tiefseesedimente höchstens 2—3% an Spongiennadeln. Da die Nadeln aus Kieselsäuregel bestehen und neben organischen Bestandteilen 7—14% Wasser enthalten, so werden die feineren Skeletteile häufig bald nach dem Zerfall des Schwammes wieder gelöst; die Kieselsäure wird von den lebenden Schwämmen wieder aufgenommen, oder in amorpher Form wieder abgeschieden.

b) Kieselsinter.

Gewisse Pflanzen speichern Kieselsäure in ihrem Skelett auf, und besonders gewisse Moose und Algen, die in der Nähe von warmen Quellen mit erheblichem Kieselsäuregehalt leben. Die ersten eingehenden Untersuchungen über diesen Gegenstand stammen von Weed¹⁾, der an heißen Quellen im Yellowstone Park kieselabscheidende Algen beobachtete. Die Kieselsäure bildet zunächst eine gelatinöse Schicht auf den Algenkolonien und erhärtet nach dem Absterben allmählich zu einem meist porösen Sinter.

¹⁾ W. H. Weed, Amer. Journ. Sci. 1889, Bd. 37, S. 351.

Ein Teil des Kieselsäuregehalts der Quellen wird wahrscheinlich auch rein anorganisch durch die plötzliche Abnahme von Druck und Temperatur und durch Verdunsten des Lösungsmittels abgeschieden.

Auffällig ist, daß die organischen und anorganischen Kieselabsätze aus heißen Quellen Alkalien nur in Spuren oder überhaupt nicht führen; das scheint bei der Art, wie diese Sedimente zustande kamen, darauf hinzuweisen, daß die Kieselsäure in den Lösungen nicht an Alkalien gebunden ist, sondern als freies SiO_2 gelöst ist.

Analysen von Kieselstein siehe bei H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, und bei F. W. Clarke, Data of Geochemistry, U. S. Geol. Surv. Bull. 616. 1916. S. 206 bis 207.

c) Ausscheidungen von Feuerstein und Hornstein.

In vielen kalkigen Sedimenten treten unregelmäßig geformte häufig lagenförmig angeordnete Knollen oder schichtähnliche Lagen von kryptokristalliner Kieselsäure auf, die durch geringe Mengen von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , FeS_2 und gelegentlich durch organische Substanz verunreinigt sind. Gewöhnlich bezeichnet man die dunkelgefärbten Abarten als Feuerstein, die licht gefärbten als Hornstein.

Als besonders typisch für diese Art Bildungen sind die schönen Feuersteinvorkommen in der Rügener Senonkreide bekannt.

Trotz zahlreicher recht eingehender Untersuchungen ist eine eindeutige Klärung der Genesis dieser interessanten Kieselsäureausscheidungen bisher nicht gelungen.

Naumann¹⁾ nahm an, daß ein ursprünglich annähernd gleichmäßig durch das ganze Sediment verteilter Kieselsäuregehalt sekundär aufgelöst und in Form von Feuersteinknollen auf den Schichtflächen und Klüften wieder ausgeschieden sei, und ihm sind später eine ganze Reihe von Forschern beigetreten. Eine ganz andere Ansicht vertrat z. B. Hansen²⁾, der annahm, Reste von Kieselchwämmen, Diatomeen usw. seien auf dem Meeresgrunde in kolloide Lösung gegangen, und diese so entstandene Sole sei durch die Meerwassersalze koaguliert worden. Es handelt sich danach also um primäre Abscheidungen von Kieselsäure am Meeresboden. Zu einer ähnlichen, aber physikalisch und chemisch besser begründeten Auffassung kam Tarr³⁾; er nahm an, daß die von den Flüssen in den Verwitterungslösungen ins Meer transportierte Kieselsäure durch die im Meerwasser enthaltenen Elektrolyte

¹⁾ C. F. Naumann, Geognosie 1888. Leipzig. Bd. 1, S. 521; Bd. 2, S. 992.

²⁾ H. Hansen, Inaug. Diss. Kiel 1901. Vgl. W. Deeke, Geologie von Pommern, Berlin 1907, S. 98.

³⁾ W. A. Tarr, Amer. Journ. Sci. 1917, Bd. 44, S. 409—452.

Vgl. den Abschnitt von W. Tarr in Twenhofel, Treatise on Sedimentation, London 1926, S. 378—393.

ausgeflockt wird; nach der Koagulation wird sie zu rundlichen Massen geballt, die dann durch die sich aufliegenden Sedimente zu ihrer heutigen Form zusammengedrückt werden. Bei seinen Versuchen mit künstlichem Seewasser erhielt er bei einer Lösung von 12—27 mg SiO_2 im Liter Wasser sehr schnell ein schweres Präzipitat. Die Feuersteinknollen sind nach seiner Auffassung also primär und stets älter als ihr Hangendes. Zu einer ähnlichen Auffassung kam H. Klähn¹⁾, der als Koagulationsmittel verwesende organische Substanz annahm.

Namentlich die von Tarr entwickelte Theorie ist wenigstens zum Teil so gut begründet, daß sie die Möglichkeit der primären Abscheidung von Kieselsäure auf dem Meeresboden zuläßt.

Es haben sich aber gegen diese Anschauung eine ganze Reihe von Autoren gewendet²⁾, die mehr oder weniger zu der alten Auffassung Naumanns zurückkehren und gewichtige Gründe dafür anführen, daß die Feuersteine im allgemeinen sekundäre Umlagerungsprodukte sind, also ihre Entstehung ins Gebiet der Diagenese fällt.

Richardson stellte z. B. fest, daß der Durchschnittsgehalt der feuersteinfreien Kreidegebiete in England an Kieselsäure ebenso groß ist, wie der in den Gebieten, in denen Feuersteinbänder ausgeschieden sind, nämlich etwa 2,5% (auch in Norddeutschland haben wir die Mecklenburger Kreideablagerungen mit relativ gleichmäßig verteiltem SiO_2 -Gehalt und andererseits die Rügengerkreide mit Feuersteinlagen).

Linck und Becker nehmen auf Grund sehr sorgfältiger Untersuchungen an, daß die ursprünglich gleichmäßig durch die gesamte Kreide verteilte Kieselsäure nach Hebung der Kreide aus dem Meer in kolloide Lösung übergeführt wurde und nun eine Umlagerung erfahren konnte und zwar mußte die Kieselsäure nach unten wandern; sobald die SiO_2 mit den Salzen des Meerwassers zusammentraf (also wohl mit dem salzhaltigen Grundwasser), mußte Koagulation eintreten. Da der Grundwasserspiegel bei der ungleichmäßigen Hebung der Kreideschollen aber offensichtlich nicht immer mit den Schichtflächen zusammengefallen sein kann, so bleibt das häufige zonenartige Auftreten auf den Schichtflächen der Kreide noch unerklärt; daß aber eine sekundäre Umlagerung der Kieselsäure stattgefunden hat, zeigen die bekannten Spaltenfüllungen von Feuerstein in der Rügener Kreide³⁾.

¹⁾ H. Klähn, N. Jahrb. Min. 1925, B.—Bd. 52, S. 402—454.

²⁾ C. A. Cole, Geol. Mag. 1917, Bd. 4, S. 64—68.

F. M. van Tuy, Amer. Journ. Sci. 1918, Bd. 45, S. 449—456.

R. S. Dean, Amer. Journ. Sci. 1918, Bd. 45, S. 411—415.

W. A. Richardson, Geol. Mag. 1919, Bd. 6, S. 535—547.

G. Linck u. W. Becker, Chemie der Erde. Bd. 2, 1925, S. 1—14.

C. W. Correns, Preuß. Geol. Land. Mitt. Abt. Erz-, Salz-Unters. 1924, S. 18—38.

³⁾ Vgl. W. Wetzel, N. Jahrb. 1922, Bd. 47, S. 39.

Die Untersuchungen von Tarr haben, wie oben erwähnt, ergeben, daß Lösungen von 13—27 mg kolloider Kieselsäure im Liter mit den Elektrolyten des Meerwassers sehr schnell ausflocken. Die bei diesen Versuchen angegebenen SiO_2 -Gehalte werden nicht selten von gewissen Strömen erreicht. Man sollte also nach diesen Versuchen annehmen, daß vor den Mündungen großer, namentlich tropischer Ströme, erhebliche Ansammlungen stark kieseliger Sedimente sich anhäufen. Das ist offensichtlich aber nicht der Fall.

Und Correns, der Tarrs Versuche mit künstlichem und natürlichem Meerwasser nachprüfte, fand, daß die Anfangskonzentration der zum Meerwasser hinzugesetzten Kieselsäurelösung den Ausschlag gibt, ob die Kieselsäure aufflockt oder nicht. Ist die Anfangskonzentration gering, etwa der im Flußwasser entsprechend, so tritt eine Koagulation nicht ein; dadurch wird die von Tarr aufgestellte Flockungstheorie zunächst widerlegt.

Correns glaubt, daß die von ihm untersuchten Lydite (Hornsteine) in einem ungenügend durchlufteten Meeresteil aus Kieselplankton entstanden sind, dessen Schalen durch verwesende organische Substanz in Kieselgallerte übergeführt wurden.

Freilich ist damit noch nicht der Verbleib der gewaltigen Kieselsäuremengen erklärt, die jährlich aus den Festländern in die Ozeane wandern und die nach Clarkes Berechnungen mehr als die Hälfte des jährlich dem Meere zugeführten Kalziumgehaltes ausmachen.

Zweifellos reichert sich der Kieselsäuregehalt im Meere ständig an, ebenso wie die Salze; ebenso wie im Flußwasser ist sie im Meerwasser zunächst in echter Lösung vorhanden und kann sich also annähernd gleichmäßig durch weite Meeresräume verteilen, soweit das ihr Lösungsdruck zuläßt. Man kennt noch nicht die Konzentrationsgrenze, bei der die Kieselsäure aus den molekularen in den kolloiden Lösungszustand übergeht; ist aber dieser erreicht, so muß die Kieselsäure geflockt und je nach der Konzentration und Temperatur des Meerwassers und der Art der in ihm vorhandenen Strömungen zusammen mit den übrigen vorhandenen Sinkstoffen sedimentiert werden und wahrscheinlich enthalten alle oder fast alle Sedimente annähernd gleichmäßig verteilte Mengen von primär abgeschiedener Kieselsäure. Ausscheidungen von Feuerstein usw. sind in der Mehrzahl der Fälle als sekundäre Umlagerungen anzusehen; gelegentlich können auch wohl primäre Ansammlungen von organisch oder anorganisch sedimentierter Kieselsäure entstehen, wie die Versuche von Correns zeigen und wie auch aus der Zusammenstellung von Tarr (bei W. H. Twenhofel, *Treatise on sedimentation* London 1926, S. 378—393) hervorgeht¹⁾.

¹⁾ Vgl. die primitiven Versuche von T. Lovering, *Econ. Geol.* 1923, Bd. 18, S. 533—538.

Sedimentäre Eisensilikate.

a) Glaukonit¹⁾.

Das einzige in größeren Mengen seit dem Kambrium bis in die Gegenwart im Meere gebildete Eisensilikat ist der Glaukonit, der chemisch als wasserhaltiges Eisenaluminiumsilikat mit erheblichem (2—15%) K₂O-Gehalt zu bezeichnen ist. Seine Zusammensetzung ist sehr veränderlich, wie die unten mitgeteilten Analysen zeigen. Von den drei Hauptbestandteilen ist der SiO₂-Gehalt verhältnismäßig geringen Schwankungen unterworfen, während die Anteile von Eisen und Tonerde stark wechseln und sich anscheinend gegenseitig vertreten können. Auffallend ist, daß das Mineral trotz des meist hohen Gehaltes an Eisenoxyd grün gefärbt ist.

Die mit Eisenoolithen auftretenden glaukonitähnlichen Mineralien (z. B. Chamosit, Thuringit, Bavalit) unterscheiden sich durch höheren Eisengehalt und geringeren Kieselsäuregehalt vom Glaukonit; ferner ist in ihnen im Gegensatz zum Glaukonit das Eisen in der zweiwertigen (Oxydul-) Form enthalten.

Eigenartig ist die Verteilung des Glaukonits in den Meeressedimenten: Er tritt fast stets in der Schelfzone der Kontinente in geringen Tiefen auf und zwar in Gebieten, die durch langsame Ausscheidung von Sedimentstoffen ausgezeichnet sind, in die also keine größeren Ströme münden²⁾; vor der Mündung solcher Ströme fehlt Glaukonit in den Sedimenten. Er entsteht aber vor allem dort, wo kalte und warme Meeresströmungen sich mischen³⁾.

Die außerordentlich schwankende Zusammensetzung des Glaukonites läßt darauf schließen, daß es sich um ein ähnliches Gemenge von Gelen handelt, wie bei den tonigen Verwitterungsprodukten des Festlandes und in der Tat macht Gümbel⁴⁾ auch bereits darauf aufmerksam, daß der als Verwitterungsprodukt in gewissen Gesteinen auftretende Seladonit dem Glaukonit sehr ähnlich zusammengesetzt ist. Ferner hat neuerdings K. Hummel den Versuch gemacht, seine Bildung durch Halmyrolyse (submarine Gesteinszersetzung vgl. S. 389) zu erklären. Er nimmt an, daß der Glaukonit unmittelbar am Orte der Zersetzung entstanden ist, unter Wegführung eines Teiles der Tonerde und der Kieselsäure und durch Anreicherung des Gehaltes an

¹⁾ Literatur über Glaukonit und ähnliche Bildungen bei:

K. Andrée, Geologie des Meeresbodens. Leipzig 1920, Bd. 2.

K. Hummel, Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse; Geol. Rdsch. 1922, Bd. 13, S. 49.

K. Berz, Natur und Bildungsweise der marinen Eisensilikate. Berlin 1926.

²⁾ J. Pompeckj, Geogn. Jahreshfte. 1901, Bd. 14, S. 139.

³⁾ K. Hummel, Geol. Rdsch. 1922, Bd. 13, S. 53.

⁴⁾ C. W. von Gümbel, Sitz. Ber. K. Akad. Wiss. München 1896, Bd. 26, S. 545.

Zusammensetzung von Glaukonit.

	1.	Agulhas Bank		4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Südl. Sydney 750 m Tiefe	2. 201 m	3. 214 m	Pacific bei Panama 1017 m	Kalifornien 317 m	Torres- Straße (Schalen- füllmasse v. Foramini- feren) 283 m	Eocäner Glaukonit Kressen- berg	Aus Kreide Grünsand New Jersey	Seladonit Schottland Mittel aus 4 Analysen	Seladonit Monte Baldo
SiO ₂ . . .	56,62	51,15	46,90	49,12	47,46	27,74	43,60	51,83	54,84	55,80
Al ₂ O ₃ . . .	12,54	7,61	4,06	7,09	1,53	13,02	5,10	6,27	3,52	3,20
Fe ² O ₃ . . .	15,63	18,53	27,09	25,95	30,83	39,93	32,80	17,15	12,64	16,85
FeO . . .	1,18	2,78	3,60	0,89	3,10	1,76	3,00	2,93	4,90	3,88
MnO . . .	Spur	—	—	—	—	—	—	P ₂ O ₅ 0,31	MnO 0,24	TiO ₂ 0,24
CaO . . .	1,69	—	0,20	—	—	1,19	—	0,52	0,89	0,16
MgO . . .	2,49	4,54	0,70	3,10	2,41	4,62	1,50	3,66	6,65	5,32
K ₂ O . . .	2,52	7,80	6,16	7,02	7,76	0,95	5,60	6,60	7,00	9,04
Na ₂ O . . .	0,90	—	1,28	—	—	—	—	0,76	0,39	1,12
H ₂ O . . .	6,84	—	9,25	—	7,00	10,85	7,70	9,98	9,62	4,67
Glühverlust	—	7,80	—	7,12	—	—	—	CO ₂ 0,36	—	P ₂ O ₅ 0,07 MnO 0,12

1—5 nach K. Andree, Geologie des Meeresbodens, II, 1920, S. 242

6 nach Murray u. Irvine, Trans. Roy. Soc. Edinburgh.
1893, Bd. 37.

7 nach Hintze, Mineralogie II, 1897, S. 850.

8 nach U. S. Geol. Surv. Bull. 727, S. 124 (G. Mansfield).

9 U. S. Geol. Surv. Bull. 770, S. 522 (F. W. Clarke).

10 nach C. v. Gümbel, Sitz. Ber. Münch. Akad. Wiss. 1896,
Bd. 26, S. 545.

Bei C. K. Leith, U. S. Geol. Surv. Monogr. 43, 1903, S. 240—241
finden sich 44 weitere Analysen von Glaukonit mit Diskussion.

Eisen und Kalium. Die mit dem Glaukonit zusammen auftretenden Quarzkörner sollen durch Strömung von den Festländern aus angeschwemmt sein.

Heim¹⁾ bezweifelte daß ein solches Zusammenvorkommen von sedimentiertem Sand und von Glaukonit möglich sei, da beide gleiche Korngröße haben und da die Quarzkörner in den Glaukonitsanden nicht abgerollt sind, und keinen Feldspat führen. Er denkt im Anschluß an Storz (zitiert bei Heim, S. 24) an die Möglichkeit, die scheinbaren Sandkörner aus Kieselsäuregel abzuleiten.

Hummel kam übrigens bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Bodentemperaturen in den Meeresräumen, in denen sich Glaukonit bildet, im allgemeinen zwischen 3° und 15° C liegt und daß bei höheren Temperaturen sich wahrscheinlich ein ähnliches Mineral mit höherem Eisengehalt und niedrigerem Kieselsäure- und Kaligehalt bildet. Er nimmt also an, daß glaukonitische Sedimente und Eisenoolithe sich gegenseitig ablösen und vertreten, aber im allgemeinen nicht gleichzeitig am selben Orte gebildet werden.

Berz²⁾ hält es dagegen für unwahrscheinlich, daß aus dem gleichen Ausgangsstoff bei niedriger Temperatur der gesamte ursprüngliche Tonerdegehalt herausgelöst wird, nicht aber höherer. Er hält es für das Nächstliegende, die Mengenunterschiede, in denen die verschiedenen Stoffe beim Glaukonit und beim Chamosit vorhanden sind, auf eine verschiedene Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Die alte Theorie von Murray und Renard³⁾ dürfte heute überholt sein; nach ihr soll sich der Glaukonit in Gehäusen von Organismen bilden aus Schlammteilchen, auf die in Zersetzung begriffene organische Substanz durch Bildung von Sulfaten einwirkt; diese Art der Bildung von Glaukonit in Verbindung von Organismen scheint durchaus nicht die gewöhnliche zu sein.

Die von Cayeux⁴⁾ beobachtete Neubildung von Glaukonit in bereits verfestigtem Gestein kann auf nachträglicher Lösung und Umlagerung der Glaukonitsubstanz beruhen.

Die bisherigen Untersuchungen ergeben kein klares Bild für die Entstehung des Glaukonits. Daß er nicht lediglich durch Zersetzung von Sinkstoffen unter dem Einfluß des Meerwassers entstanden sein dürfte, hat Hummel⁵⁾ in einer neueren Arbeit selbst angenommen. Da aber die Grundstoffe, die zur Bildung des Glaukonits nötig sind, ständig von den Flüssen ins Meer transportiert werden, teils in echter Lösung, teils in Form von suspendierten

¹⁾ A. Heim, Geol. Rdsch. 1924, Bd. 15, S. 1—47.

²⁾ K. C. Berz, Natur und Bildungsweise der marinen Eisensilikate. Fortschr. d. Geol. u. Pal., Heft 11, 1926, S. 415.

³⁾ Murray u. Renard, Challenger report, Deep-sea deposits. 1891, S. 383.

⁴⁾ L. Cayeux, Mém. Soc. Géol. du Nord. 1897, Bd. 4, 2, S. 163—184.

⁵⁾ K. Hummel, Zentralbl. Min. 1924, S. 679—686.

festen Teilchen, die noch einen Teil ihrer Bestandteile an das Meerwasser in Lösung geben können, so dürfte über den Ursprung der Substanz wenigstens kein Zweifel bestehen. Die andere Frage aber, wie weit an der Bildung des Glaukonits Kolloide primär beteiligt sind, die sich gegenseitig flocken, oder ob es sich zunächst um gelförmige echte chemische Reaktionsprodukte zwischen Tonerde, Eisen und Kieselsäure handelt, ist noch völlig unklar; nur das eine scheint sicher zu sein, daß das Kali adsorptiv an das Tonerde-Kieselsäuregel gebunden ist und daß diese adsorptiv gebundene Menge mit der Abnahme der Kieselsäure zu schwanken scheint.

Die Erscheinung, daß der Glaukonit besonders in Gebieten liegt, in denen kalte Strömungen auf warme Meeresströme treffen, könnte durch Änderung der Lösungsbedingungen der Grundstoffe durch die allmähliche Temperaturänderung bedingt sein, vielleicht auch dadurch, daß warme und kalte Strömungen verschiedene Stoffe in Lösung halten. Von wesentlichem Einfluß ist auch sicher das Massensterben von Mikroorganismen an den Stellen des Zusammentreffens von Strömungen mit erheblichen Temperaturunterschieden.

Die Form, in der das Eisen ins Meer transportiert wird, ist umstritten; im allgemeinen nimmt man wohl mit Recht an, daß es sich um eine Lösung in Form des Bikarbonates handelt. Gruner¹⁾ glaubt allerdings auf Grund eingehender Versuche, daß es im wesentlichen zunächst als Eisenhumat gelöst ist, das dann zerfällt. Jedenfalls wird das Eisen unter dem Einfluß des im Meere enthaltenen Sauerstoffes zunächst meist als kolloides Oxyd oder Hydroxyd abgeschieden; dieses Oxyd wird aber bald ganz oder wenigstens zum Teil zu (zweiwertigem) Oxydul reduziert durch die zerfallenden pflanzlichen und tierischen Reste am Meeresboden. In diesem Zustand der fortschreitenden Reduktion verbindet es sich mit der am Meeresboden angereicherten, wahrscheinlich bereits im kolloiden Zustand befindlichen Kieselsäure und offensichtlich hängt die Zusammensetzung von der im Überschuß vorhandenen Komponente ab; es handelt sich, wie die Analysen zeigen, beim Glaukonit und vielleicht auch beim Greenalit zunächst lediglich um Gelgemenge. Durch das meist reduzierende Medium, in dem Glaukonit entsteht, wird auch das häufige Auftreten von Schwefelkies als Begleitmineral erklärt.

Der Glaukonit verwittert an der Luft ziemlich leicht zu Brauneisen, das sich oft nicht an der ursprünglichen Lagerstätte des Glaukonits ausscheidet, sondern vor seiner Ausflockung noch erheblich wandern kann. Besonders interessant in dieser Beziehung sind die von Keilhack²⁾ beschriebenen Eisenerzvorkommen im belgischen Kempenlande.

¹⁾ J. W. Gruner, Econ. Geol. 1922, Bd. 17, S. 407—460.

²⁾ K. Keilhack, Glückauf, Essen. 1918, Nr. 24.

b) Andere Eisensilikate.

In gewissen geologischen Formationen tritt eine Reihe von Eisensilikaten auf, die dem Glaukonit in mancher Beziehung ähnlich sind und die zur Bildung von erheblichen Eisenerzanhäufungen geführt haben.

Das wirtschaftlich wichtigste dieser Silikate ist der Greenalit, von dem unter zwei Analysen folgen; ihm fehlt die Tonerde und der Kaligehalt vollständig. Er bildet im wesentlichen das Ursprungsmaterial für die riesigen Erzanhäufungen des Mesabi-Distriktes¹⁾ am Lake Superior, die durch Verwitterungsvorgänge, Auslaugung und Umlagerung und spätere Diagenese aus ihm entstanden. Der Greenalit tritt dort in regional verbreiteten marinen Sedimenten auf, die auf eine ähnliche Bildungsweise wie die des Glaukonits schließen lassen.

Zusammensetzung von Greenalit, Chamosit, Thuringit.

	Greenalit		Chamosit Schmiedefeld Thüringen		Bavalit Morbi- han	Thuringit Schmiede- feld, Thü- ringen	Berthierin aus Mi- nette von Hayngen
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	30,08	38,00	23,54	23,39	21,40	22,31	12,40
Al ₂ O ₃	—	—	18,15	18,64	24,90	16,70	7,80
Fe ₂ O ₃	34,85	8,40	3,67	6,06	8,00	15,23	—
FeO	25,72	46,56	36,84	34,34	30,60	32,74	74,70
CaO	—	—	1,62	1,55	8,00	—	—
MgO	—	—	1,35	1,44	4,40	1,23	—
H ₂ O	9,35	7,04	11,58	11,01	—	11,34	5,10
	100,00	100,00	96,75	96,43	97,30	99,55	100,00

1 und 2 U. S. Geol. Surv. Monogr. 43. 1903. S. 246; in diesen von G. Steiger ausgeführten Analysen ist nur der in Salzsäure lösliche Teil berechnet, da die Körner nicht aus dem Gestein getrennt werden können.

3, 4 und 6 nach E. Zaluski. N. Jahrb. Min. 1904. B. B. 19. S. 46.

5 nach L. Cayeux, Introd. étude petr. roches séd. Paris 1916.

7 nach M. Berthier, Annales de chim. et phy. 1827. Bd. 35. S. 258.

Von weiteren Eisensilikaten sedimentären Ursprunges sind namentlich hervorzuheben

der Chamosit²⁾, der meist in Oolithform gesteinsbildend in vorwiegend paläozoischen Schichten auftritt, so z. B. bei Schmiedefeld in Thüringen und

¹⁾ C. K. Leith, U. S. Geol. Surv. 1903, Mon. 43.

J. E. Wolff, Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1917, Bd. 56, S. 142—169.

²⁾ Vgl. die Monographie von K. C. Berz, Natur und chemische Bildungsweise der marinen Eisensilikate, insbesondere der chamositischen Substanzen. Fortschr. d. Geol. u. Pal., Heft 11, Berlin 1926. Ausführl. Literaturverzeichnis.

Nucitz in Böhmen; seine Zusammensetzung ist erheblichen Schwankungen unterworfen. Seinen Namen hat er von der in Juraschichten auftretenden Lagerstätte von Chamoson im Schweizer Kanton Wallis. Der in Thüringen häufig mit ihm zusammen auftretende Thuringit, der eine ziemlich konstante Zusammensetzung aufweist, bildet dunkelgrüne schuppige bis feinkörnige Massen.

In den lothringischen Minettlagern tritt ferner ein chamositähnliches grünes Mineral auf, das als Berthierin bezeichnet wird.

Hintze stellt alle diese Eisensilikate zu den Leptochloriden (Mineralogie Bd. 2, S. 733 ff.). Sie treten aber in Sedimenten meist sicher marinen Ursprunges auf und unter solchen Bedingungen, daß man wohl annehmen darf, daß sie auf ähnliche Art wie der Glaukonit entstanden sind, aber vielleicht in wärmerem Wasser, entsprechend der Auffassung von Hummel.

Es ist aber nicht geklärt, ob ihre heutige Zusammensetzung auch ihre ursprüngliche war und insbesondere auch, ob das auffällige Fehlen der Alkalien primär ist; es ist ebensogut denkbar, daß sie infolge diagenetrischer Vorgänge irgend welche chemische Veränderungen erlitten haben. Möglich ist auch, daß die Gewässer, in denen sie entstanden, kein oder wenig Kalium gelöst enthielten, so daß eine Adsorption nicht stattfinden konnte.

Alle beschriebenen Eisensilikate gehen relativ leicht und vollständig unter dem Einfluß der Verwitterung in Brauneisen über.

Oxydische Eisenerze als Sedimente.

a) Die Form des Eisens in den Verwitterungslösungen.

Die leichte Löslichkeit und die Neigung des Eisens zur Wanderung in der Erdrinde, andererseits die Metastabilität eines Teiles der wesentlichen löslichen Verbindungen $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2; \text{FeSO}_4; \text{FeCl}_2]$, die starke Neigung zur Hydrolyse bei anderen $[\text{FeCl}_3; \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ befähigen das Eisen zur Bildung von gesonderten Lagerstätten durch Sedimentation, trotz seines relativ geringen Anteiles am Aufbau der äußeren Erdrinde. Namentlich die eisenreichen basischen Silikatgesteine geben bei der Verwitterung leicht und gern Eisen in Lösung; daß seine Menge in den Flußwässern trotzdem meist sehr gering ist, liegt an seiner Neigung zur Bildung von kolloiden Ferrihydroxyd bei Zutritt von Luftsauerstoff, das durch Elektrolyte oder Organismen schnell ausgeflockt wird.

Die Hauptmenge des Eisens geht bei der Verwitterung als Bikarbonat in Lösung, bei Zutritt von genügender Schwefelsäure (Verwitterung von Sulfiden oder Bildung von Schwefelsäure aus verfaulenden Eiweißstoffen) kann sich Sulfat bilden. Häufig wird auch unter der Einwirkung von reichlichen Humusstoffen die Bildung von Eisenhumaten angenommen.

An Humusstoffen reiche Lösungen transportieren Al ebenso wie Fe (Ort-

steinbildung) und zwar nicht als Humate, sondern die Humusstoffe wirken als Schutzkolloide, das Eisen auch in ihnen als Bikarbonat vorhanden sein.

Wenn aber Eisen in wesentlichen Mengen als Humat gelöst würde, so müßte man erwarten, daß sich in geeignetem, d. h. reduzierendem Medium das Eisen als Eisenhumat aus der Lösung ausscheiden würde, also z. B. in Mooregebieten. Bis jetzt sind solche Bildungen nicht bekannt. Im Gegenteil, überall, wo in stark humusreichen Gewässern Eisenerze sedimentiert worden sind, finden sie sich als Eisenkarbonat (z. B. Weißeisenerz; vgl. S. 432). Das spricht also entschieden gegen die von Aschan¹⁾, Gruner²⁾, Berg³⁾ und vielen anderen vertretene Auffassung. Die Humusstoffe können vielmehr einerseits das Eisenbikarbonat durch Adsorption von Sauerstoff vor der Zerstörung schützen, andererseits für bereits gebildete feine Flocken von Ferrihydroxyd als Schutzkolloid wirken. Eine andere aktive chemische Tätigkeit des Humus gegenüber dem Eisen ist bisher noch nicht ausreichend erwiesen.

Im allgemeinen sind die in Flußwässern zum Meere transportierten Eisenmengen gering. Clarke (vgl. S. 413) schätzt die jährlich ins Meer fließenden Mengen auf etwa 75 Millionen Tonnen (einschließlich der übrigen Sesquioxide), das ist also ein Viertel der jährlich abgegebenen Kieselsäure und etwa ein Achtel des Kalkes. Der durchschnittliche Gehalt der Flußwässer schwankt zwischen 2 und 4 mg Fe je Liter.

b) Ausfällung des Eisens durch Bakterien.

Im allgemeinen sind diese Eisenmengen also zu gering, um selbständige Lagerstätten zu bilden. Meist werden sie mit dem Tonschlamm zusammen sedimentiert, dem sie häufig eine charakteristische Färbung geben, nämlich die des Ferriions: rot oder braun, wenn genügend Sauerstoff zugegen ist, dagegen als Ferroeisen dunkelbläulich oder grünlich, wenn die Sedimentation in Gegenwart sich zersetzender organischer Substanzen vor sich geht, wobei Sauerstoff verbraucht wird, also im reduzierenden Medium.

Daß jedoch erhebliche Anreicherungen solcher Eisenerze mit und ohne Mangangehalt möglich sind, zeigen die sogenannten See- und Wiesenerze, die wohl fast ausschließlich durch Oxydation von gelösten Verwitterungskarbonaten entstehen.

Zu einem erheblichen Teil wirken Eisenbakterien bei der Abscheidung des Brauneisens aus den Lösungen mit⁴⁾. Nach den Untersuchungen der neueren

¹⁾ O. Aschan, Zeitschr. prakt. Geol. 1907, S. 56—62.

²⁾ Gruner, Econ. Geol. 1922, S. 407—460.

³⁾ G. Berg, z. B. Geol. Rdsch. 1923, Bd. 15, S. 98—110.

⁴⁾ H. Molisch, Die Eisenbakterien, Jena 1910.

C. H. Harder, Iron-depositing bacteria and their geologic relations. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 113. 1920.

J. Pia, Pflanzen als Gesteinsbildner, Berlin 1926, S. 22—33.

Autoren kann man drei Arten des Vorganges der Eisenabscheidung durch Bakterien unterscheiden:

1. Solche, die aus den üblichen Lösungen von Eisenbikarbonat die Kohlensäure entziehen und zum Aufbau ihrer Organe verbrauchen; dadurch wird dem Eisen das Lösungsmittel entzogen und es wird unter Zutritt des im Wasser gelösten Sauerstoffs als Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abgeschieden. Typische Vertreter dieser Art der Eisenabscheidung sind die verbreiteten Bakteriengattungen *Spirophyllum* und *Gallionella*. Organische Stoffe (z. B. „Humate“) werden von diesen Spaltpilzen nicht aufgenommen; in größeren Mengen wirken sie sogar schädlich auf die Bakterien ein.

2. Die Gattung *Chlamydothrix* benötigt für ihren Aufbau Sauerstoff und organische Verbindungen; wenn diese in Lösung vorhanden sind, kann sie auch ohne Gegenwart von Eisen leben; aber in eisenhaltigem Wasser gedeiht sie besser und bildet dann ebenfalls einen Eisenoackerniederschlag; ist Mangan in Lösung, so wird auch dieses in gleicher Art gefällt. In welcher Form das Eisen von dieser Bakteriengattung benötigt wird, ist noch unbekannt.

3. Eine andere Gruppe von Eisenbakterien scheint auf organische Eisensalze als Nahrung angewiesen zu sein; sie scheinen die organischen Stoffe allein aufzunehmen und das Eisen als nicht assimilierbar abzuscheiden. Anorganische Eisenverbindungen scheinen von diesen Bakterien im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen nicht aufgenommen zu werden. Die Art ihres Lebensprozesses ist noch unklar.

Die bisher bekannten Eisenbakterien leben im süßen Wasser und zwar hauptsächlich in solchen von niederer Temperatur.

Auffällig ist es, daß Eisenbakterien im Meerwasser bisher noch nicht beobachtet sind; das spricht natürlich noch nicht gegen ihr Vorhandensein. Aber es würde sich vielleicht decken mit der anscheinend begründeten Annahme, daß die großen Eisenerzlagerstätten meist nicht im offenen Meere, sondern in geschützten und vom offenen Meere mehr oder weniger abgetrennten Buchten abgesetzt worden sind; also in einem Wasser, das höchstens brockisch war und demnach eher die Existenz von Eisenbakterien ermöglicht.

Im übrigen darf die Wirksamkeit dieser Bakterien nicht überschätzt werden, weil die Formen, in denen das Eisen in echte Lösung geht, stets metastabil und z. T. stark hydrolysiert und durch Zutritt von Luftsauerstoff leicht zu zerstören sind, so daß auch auf rein chemischem Wege ein Eisengehalt ausgefällt werden kann. Interessant ist die Tatsache, daß für die Eisenbakterien ein geringer Gehalt von 3—4 mg Eisen im Wasser zur Ausscheidung von Eisenocker genügt.

Die Eisenabscheidung geschieht in der Weise, daß das Eisenhydroxyd rings um die Zellen und Scheiden abgesetzt wird; aber die Reste der Bakterien werden meist bald völlig unkenntlich, manche hinterlassen überhaupt keine

Reste, so daß man einem Brauneisen oft nicht die Art seiner Bildung durch Spaltpilze ansehen kann. Die Keimzellen der Eisenbakterien können anscheinend mit dem Grundwasserstrom in tiefere Teile der äußersten Erdkruste wandern.

Wie groß der Anteil der Eisenbakterien und andererseits der rein chemischen Ausscheidung an der Bildung der See- und Wiesenerze ist, ist bisher nicht sicher zu entscheiden.

c) Oolithische Eisenerze¹⁾.

Einige Schwierigkeit bereitet die Deutung der marinen, vorwiegend oolithischen Brauneisenerze, wie sie z. B. in der „Minette“ im braunen Jura von Lothringen und Luxemburg auftreten. Eine eingehende Untersuchung auf experimenteller Grundlage hat diese Sedimentgruppe bisher nicht erfahren. Die bisherigen Ansichten beruhen auf Vermutungen auf Grund von Dünnschliffuntersuchungen. Cayeux²⁾ nahm an, daß sie ebenso wie die Erze des Clevelanddistriktes in England ursprünglich als Kalkkarbonat sedimentiert seien und sich nachträglich erst in Brauneisen umgewandelt hätten. Ihre Ähnlichkeit aber mit rezenten oolithischen Seeerzen ist groß und ihre Genesis dürfte diesen in vielen Fällen recht ähnlich sein; ein großer Teil dieser Eisenerze dürfte daher chemischen Verwitterungsvorgängen auf dem Festlande seine Ausgangsmaterial verdanken.

Berg³⁾ glaubt, daß das Eisenerz der Minette zunächst als kolloidales Silikat gelöst sei und sich in der Regel auch als solches absetze; sowie aber ein gewisser Überschuß von Sauerstoff im Wasser enthalten sei, scheide sich nicht Silikat, sondern Eisenoxydgel und gelatinöse Kieselsäure nebeneinander ab; dadurch entstehe gelegentlich in Ooiden eine feinschichtige Wechselagerung von grünem Silikat und braunem oder rotem Hydroxyd, meist aber umschließt eine dünne Silikathaut die Oxydoolithe.

Diese Auffassung ist insofern zu ergänzen, als die Eisensilikate dieser Art nicht immer feste chemische Verbindungen sind, sondern z. T. wahrscheinlich Gemenge von entgegengesetzt geladenen Gelen (vgl. S. 309, 460); übrigens ist das Verhalten des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ noch nicht genauer bekannt (vgl. S. 305). Es scheint hauptsächlich an dem jeweiligen im Wasser vorhandenen SiO_2 -Gehalt zu liegen, ob und in welchem Umfange eine gegenseitige Ausfällung von Eisenhydroxyd und von Kieselsäure möglich ist. Ob die Anwesenheit derartiger anorganischer Sole ohne Mitwirkung eines organischen Schutzkolloids im Meerwasser physikalisch möglich ist, ist bisher nicht entschieden, aber unwahrscheinlich. Vermutlich handelt es sich zunächst um echte Lösungen von SiO_2 und $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ oder FeSO_4 usw., die für

¹⁾ Vgl. den Abschnitt über Oolithbildung, S. 473.

²⁾ L. Cayeux, Les minerais de fer oolithique de France, 2 Bde. Paris 1909. 1925.

³⁾ G. Berg, Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 1921, Bd. 73, S. 113–136.

kurze Zeit beim Übergang aus dem molekularen in den Kolloidzustand Sole bilden und während dieser Zeit physikalisch aufeinander einwirken. Ob auch chemische Reaktionen der molekularen Lösungen miteinander in Frage kommen, ist zweifelhaft. Da die einmal in den Kolloidzustand übergegangene Kieselsäure keinen merklichen Lösungsdruck besitzt, so ist eine Anhäufung derselben in feinsten Flocken an einzelnen Stellen des jeweiligen Meeresbodens möglich, während benachbarte Flächen völlig frei bleiben. Dadurch erklärt sich das Auftreten von nesterförmigen silikatreichen Partien in reinen Brauneisenhorizonten. Die Annahme, daß die heute als Brauneisen vorliegende Oolitherze ursprünglich als Kalkkarbonat¹⁾, als Eisensilikat²⁾ oder als Glaukonit³⁾ sedimentiert seien, ist durch ausreichende Beobachtungen nicht belegt und auch durchaus nicht begründet.

Es ist wahrscheinlich, daß wir für die Bildung von oolithischen Brauneisenerzen und ähnlichen Eisengesteinen nicht Teile des offenen Weltmeeres in Anspruch nehmen dürfen, sondern abgeschlossene Buchten, in denen eher eine Anreicherung des Eisengehaltes durch Zufuhr von Verwitterungslösungen besonders eisenreicher basischer Gesteine leicht möglich ist; denn alle sedimentären Eisenerzlager sind örtlich beschränkte Gebilde, deren Material daher auch nur räumlich begrenzten Gebieten entnommen sein kann; in diesen müssen sowohl die bei der Verwitterung Eisen liefernden Gesteine als auch die für die Lösung des Eisens geeigneten klimatischen Bedingungen vorhanden gewesen sein.

In diesem Zusammenhange ist die Berechnung von Gruner⁴⁾ interessant, daß die gewaltigen Wassermassen des Amazonas bei einem Gehalt von nur 3 mg Fe je Liter imstande wären, die riesige Eisenanhäufung des Mesabi, die auf 1900 Millionen Tonnen geschätzt wird in der geologisch relativ kurzen Zeit von 176000 Jahren zu liefern.

Da aber solche eisenabsetzenden Wasser häufig ein erheblich höheren Eisengehalt haben, so können geringere Wassermengen auch in kürzerer Zeit erhebliche Eisenanhäufungen liefern.

d) Vulkanische Exhalationen als Quelle für die Bildung von sedimentären Eisenoxyden.

Vulkanische Gasexhalationen auf dem Meeresgrund und heiße Quellen im Gefolge von Eruptionen bilden wahrscheinlich eine erhebliche Quelle für die Bildung von sedimentären oxydischen Eisenerzen.

Rezente Bildungen dieser Art sind bei submarinen Vulkanausbrüchen

¹⁾ L. Cayeux, a. a. O.

²⁾ van Werwecke, Zeitschr. pr. Geol. 1894, S. 700; 1895, S. 497; 1901, S. 369.

³⁾ K. Berz, Jahresber. Oberrh. Geol. Verein. 1923, Bd. 10, S. 74—98.

⁴⁾ Gruner, Econ. Geol. 1922, S. 407—460.

vermutlich häufig beobachtet, aber bisher nie ausgewertet worden, obwohl zahlreiche Autoren auf Grund theoretischer Erwägungen und geologischer Beobachtungen an Erzlagerstätten zu dieser Auffassung gekommen sind¹⁾.

Ein Beispiel von vulkanischen Eisenabscheidungen im Meere ist z. B. mehrfach auf der Insel Santorin im ägäischen Meere beobachtet worden. Fouqué²⁾ beschreibt von dort unterseeische heiße (45–60° C) Quellen, die er im Gefolge von Eruptionen beobachtete; dies Wasser unterschied sich vom normalen Meerwasser der Umgebung nur durch einen etwas höheren Eisenbikarbonatgehalt und war im Augenblick des Austrittes farblos; in Berührung mit der Luft wird aber die Lösung ockerbraun und setzt ein, die Gesteine am Boden überdeckendes Sediment von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ab. Das warme eisenhaltige Wasser bildet zunächst eine dünne Schicht auf der Meeresoberfläche, die in zungenförmig gestreckten Streifen unter dem Einfluß der Winde und Strömungen ins Meer hinaus wandert (vgl. S. 211).

Auch bei der letzten Eruption traten Eisenquellen derselben Art bei Santorin mehrfach auf³⁾.

Eine genaue Untersuchung dieser Eisenquellen hat bisher nicht stattgefunden. Nach den Angaben von Fouqué muß man das Eisen als vorwiegend in Bikarbonatform gelöst annehmen. Doch ist zu vermuten, daß neben dem Bikarbonat auch Eisenchlorid, und zwar zunächst Ferrochlorid, das sich später zu Ferrichlorid oxydiert, auftreten kann. Genaue Beobachtungen darüber fehlen. Interessant sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von E. Stirnemann⁴⁾, der Eisenchloriddampf, auf Rotglut erhitzt, schnell in auf 90° erwärmtes Wasser leitete; dabei bildet sich am Boden ein rotbrauner Schlamm, der wahrscheinlich z. T. aus Turgit, z. T. aus Ferrihydroxyd bestand.

Wie hoch die Temperatur der Chlorid- oder Karbonatgase bei ihrer Lösung im Meerwasser ist und wie hoch sich dieses erwärmt, wissen wir noch nicht. Auch die genaue Bildungstemperatur für Roteisen im Meerwasser ist noch

¹⁾ Z. B. L. Krecke, Zeitschr. f. pr. Geol. 1904, Bd. 12, S. 348.

E. Kaiser, Geol. Karte von Preußen, 1907.

Blätter Bollersbode, Herborn, Dillenburg, Oberschild.

H. Wölbling, Zeitschr. f. pr. Geologie. 1912, S. 131.

E. Harbort, zuletzt N. Jahrb. f. Min. 1923, I, S. 179.

J. Ahlburg, Zeitschr. f. pr. Geol. 1917, Bd. 25, S. 29 u. S. 49 (Literatur).

F. Michels, Senkenbergiana 1921, Bd. 3, S. 98; Zeitschr. f. pr. Geol. 1922, Bd. 30, S. 13–15.

A. Cissarz, Mitt. Kaiser Wilh. Inst. Eisenforschg., Düsseldorf, 1924, Bd. 5, S. 109 bis 126.

²⁾ F. Fouqué, Santorin et ses éruptions, Paris 1879, S. 176.

³⁾ Mündl. Mitteilung von Herrn Prof. Reck-Berlin.

⁴⁾ E. Stirnemann, N. Jahrb. Min. 1924, B. — Bd. 52, A, S. 8 N. Jahrb. 1925, B. — Bd. 53, A, S. 59–94.

nicht bekannt; wahrscheinlich sind die von Posnjak und Merwin¹⁾ experimentell erhaltenen Daten zu hoch; nach diesen bildet sich bei Temperaturen unter 120° nur Brauneisen, d. h. Goethit; bei 140—160° entsteht der faserige Turgit, oberhalb 160° entsteht Eisenglanz.

Es ist unbekannt, ob das Meerwasser irgend eine dehydratisierende Wirkung auf das Eisen ausübt.

Vielleicht haben auch Roteisensteine vom Typus des Lahn-Dillgebietes durch Diagenese etwa vorhandene geringe Wassermengen abgegeben.

Phosphate.

Der Phosphatgehalt der Sedimentgesteine entstammt lediglich der Verwitterung der Eruptivgesteine. In diesen ist der Phosphor vorwiegend in Form von Apatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ in den sauren, Ca_5 8 S. 236 (oxyd, Eisenerze) $(\text{PO}_4)_3 \text{Cl}$ in den basischen Eruptiven] vorhanden; andere Phosphate sind dagegen relativ selten. Der P_2O_5 -Gehalt der Eruptivgesteine ist nach Clarke 0,29%, entsprechend 0,13% P.

Bei der Besprechung der Verwitterungsvorgänge wurde gelegentlich erwähnt, daß der Apatit sich schwerer zersetzt als viele der übrigen Gesteinsgemengteile; daher kann gelegentlich eine zeitweilige Anreicherung des Phosphatgehaltes in der Verwitterungszone eintreten. Aber auch der Apatit ist in geringem Maße löslich und wird schließlich ausgelaugt und fortgeführt²⁾.

Für die Erklärung der Vorgänge bei der Umlagerung der Kalziumphosphate sind die alten Untersuchungen von Reese³⁾ von Bedeutung gewesen, wonach die Kalziumphosphate löslich sind im Wasser, das reichlich Humusstoffe führt und zwar werden sie vorwiegend in Karbonatform, auch als Ammoniumphosphat gelöst. Bildung von Sulfaten oder Humaten sind unsicher. Aus der Karbonatlösung wird aber der Phosphor in Gegenwart von Kalk gefällt, während an seiner Stelle Kalk in Lösung geht. Dadurch ist die Möglichkeit zur Anreicherung von phosphorsaurem Kalk aus Verwitterungslösungen auf Kalk gegeben. So nehmen viele Forscher z. B. an, daß die Phosphoritlagerstätten an der Lahn in Nassau durch Verwitterungslö-

¹⁾ E. Posnjak, u. H. Merwin, Amer. Journ. Sci. 1919, Bd. 47, S. 311—348; Journ. Amer. Chem. Soc. 1922, Bd. 44, S. 1965—1994.

Vgl. R. Sosman, u. J. Hostetter, Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1917, Bd. 58, S. 409—435 und ebenda Bulletin 126, 1917, S. 907—931.

M. Kuhara, Japan. Journ. of Geol. 1927, Bd. 4, Nr. 1, 2. Ref. Zs. prakt. Geol. 1927, S. 44.

²⁾ Vgl. E. Blackwelder, Amer. Journ. Sci. 1916, Bd. 42, S. 285—298.

G. Berg, Archiv für Lagerstättenforschung, Berlin 1922, H. 28.

K. Hummel, Glückauf. 1924, Nr. 6.

³⁾ C. L. Reese, Amer. Journ. Sci. 1892, Bd. 43, S. 402.

vgl. F. Cameron u. L. Hurst, Journ. Am. Chem. Soc. 1904, Bd. 26, S. 885, S. 1454.

sungen aus phosphorsäurereichen Diabastuffen und Kulm — Kieselschiefern gebildet seien, die ihre Phosphorsäure auf Kalksteinen abgesetzt haben¹⁾).

Ein in Kalksteinen primär vorhandener geringerer Phosphorgehalt kann sich dadurch anreichern, daß von den Tageswässern der reine Kalk gelöst und fortgeführt wird, während das vorhandene Kalziumphosphat, weil schwerer löslich, entweder ganz zurückbleibt, oder in löslicher Form nur eine kleine Strecke in die Tiefe wandert und sich dort mit Kalk umsetzt. Das würde also eine Art von Zementationsprozeß sein. Derartige Vorgänge werden für die Entstehung der Lagerstätten in Florida verantwortlich gemacht²⁾).

Außer dem Kalk reagieren auch Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd mit Phosphatlösungen. Auf diese Weise bildet sich z. B. in Torfmooren durch Reaktion der Phosphatlösungen mit dem vorhandenen Eisen Vivianit ($\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)³⁾, das häufigste der Eisenphosphate. Von den Aluminiumphosphaten sei hier der Wavellit $[(\text{Al} \cdot \text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ erwähnt, der nicht selten, aber stets in kleinen Mengen in Brauneisen und auf Phosphatlagerstätten auftritt. Übrigens sind Brauneisenerze häufig reich an Phosphorsäure.

Durch Reaktionen mit den Verwitterungsprodukten der Eruptive können auch Anreicherungen von Phosphorsäure im Ausgehenden dieser Gesteine zustande kommen, so daß die noch relativ frischen Gesteine reicher an P_2O_5 sind als ihnen eigentlich zukommt.

Immerhin sind solche Anreicherungen ziemlich selten und meist von geringem Umfange. Die wesentlichsten Konzentrationen der Phosphorsäure gehen nicht auf anorganischem Wege, sondern durch die Organismen vor sich.

Fast alle höheren Pflanzen benötigen für ihren Aufbau Phosphorsäure und aus den Pflanzen gelangt die Phosphorsäure in die Tiere, wo sie in den Weichteilen und im Skelett ganz erheblich anreichert⁴⁾). So enthält der menschliche Körper z. B. etwa 1,6% P_2O_5 . Weiter werden ziemlich erhebliche Mengen von P_2O_5 durch den Stoffwechsel wieder ausgeschieden.

Solche Anreicherungen in Exkrementen und Kadavern von Tieren liegen vor allem in den Guanoablagerungen vor, die sich z. B. im Stillen Ozean und in Westindien auf einer ganzen Reihe von Koralleninseln finden, auf denen Seevögel, besonders Pelikane, nisten. Der Guano besteht aus mannigfaltigen Phosphaten von Kalk, Magnesium, Ammonium und Kali, daneben sehr zahlreichen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen. Durch Auslaugung löslicher Bestandteile kann einerseits der P_2O_5 -Gehalt im Guano angereichert

¹⁾ W. Kegel, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. 1922, Bd. 43, S. 197.

²⁾ G. C. Matson, U. S. Geol. Surv. 1915. Bull. 604.

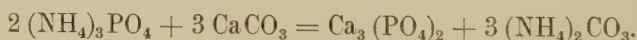
³⁾ Vgl. z. B. A. Gärtner, Arch. Freunde Natgesch. Mecklenburg. 1898, Bd. 51, S. 73. J. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Chem. 1900, Bd. 22, S. 313.

⁴⁾ Vgl. G. Bischoff, Chem. u. phys. Geol. 1864, Bd. 2, S. 258.

G. Berg, Archiv f. Lagerstättenforschung 1922, H. 28.

werden, andererseits wandern mit den Niederschlägen lösliche Phosphatverbindungen in den Untergrund und können auf diese Weise den liegenden Korallenkalk in erheblicher Mächtigkeit in Kalziumphosphate umwandeln¹⁾. Die Umwandlung geht unter günstigen Umständen so schnell vor sich, daß auf manchen Koralleninseln im Stillen Ozean Korallenkalk innerhalb von 20 Jahren infolge Auslaugung des darüber abgesetzten Guano durch die Sickerwässer bis zur Tiefe von einem Meter völlig in Phosphat umgewandelt wird.

Eine andere Art der Konzentration der Phosphorsäure bilden die Phosphoritknollen, die sehr häufig zusammen mit Glaukonit (vgl. S. 457) an solchen Stellen am Meeresboden auftreten, an denen kalte und warme Strömungen zusammentreffen; das sind also die Stellen, an denen ein Massensterben von allen möglichen Meeresorganismen stattfindet und an denen eine ganz gewaltige Anhäufung von Plankton und von höheren Tieren stattfindet; am bekanntesten ist das Gebiet der Agulhas-Bank in 180 m Tiefe an der Südspitze von Afrika, wo ein kalter antarktischer Strom mit einem warmen zusammentrifft, der aus dem Kanal von Mozambique kommt. Die Vorgänge, die nun im einzelnen zur Bildung dieser Phosphoritknollen führen, sind umstritten. Vermutlich wird bei dem Fäulnisprozeß aus den Lebewesen neben $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auch reichlich Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ erzeugt; dieses setzt sich mit dem Kalziumbikarbonat, an dem der kalte Meeresstrom reich ist (vgl. S. 424) und das sich bei der Erwärmung des Wassers abscheidet, zu dem schwerlöslichen Kalziumphosphat um²⁾, das vielleicht zunächst als Kolloid ausfällt:



Aber auch kalkige Molluskenschalen können so in Phosphorit umgewandelt werden.

Ist nicht genügend Kalk im Meerwasser in Lösung, so kann anscheinend der Phosphor aus Knochen und Zähnen ausgelaugt werden. Blackwelder³⁾, der diese eigenartige und bisher nicht genügend erklärte Beobachtung mitteilte, glaubte, daß sauerstofffeindliche Bakterien bei der Ausfällung des Kalziumphosphates im Meere eine wesentliche Rolle spielen. Hummel dagegen wies darauf hin, daß der Eisenoxydgehalt im Glaukonit auf einen Sauerstoffgehalt im Meere hindeutet. Er hält die Adsorption der Phosphorsäure an Gele für möglich. Da aber die Phosphorsäure mit Ca, Fe, Al sofort chemisch reagiert, also nicht von derartigen Gelen adsorbiert werden kann, so bleibt von den häufigen anorganischen Gelen nur Silikate übrig, deren

¹⁾ C. Elschner, Korallogene Phosphatinseln Austral-Ozeaniens und ihre Produkte. Lübeck 1913.

²⁾ R. Irwine u. W. Anderson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 1892, Bd. 18, S. 52 wandelten Korallenkalk durch Ammoniumphosphat in Kalziumphosphat um.

³⁾ Blackwelder, Amer. Journ. Sci. 1916, Bd. 41, S. 291–292.

Verhalten zu Phosphaten noch unbekannt ist; daß Umsetzungen mit Silikaten, vielleicht auch Adsorption, stattzufinden scheinen, darauf weist der Gehalt mancher Kieselschiefer an Phosphorsäure¹⁾ hin.

Sulfide als Sedimente.

In Zersetzung begriffene organische Substanzen ziehen bekanntlich bei ungenügendem oder fehlendem Luftzutritt allen erreichbaren Sauerstoff an sich unter Abscheidung von Kohlensäure und von Schwefelwasserstoff aus Eiweißstoffen (unter Mitwirkung von Schwefelbakterien) (vgl. S. 285); dadurch werden oxydische Verbindungen ihres Sauerstoffes ganz oder teilweise beraubt, sie werden reduziert. Z. B. können in der Lösung befindliche Sulfate zu Sulfiden umgewandelt werden und vorhandene Metallsalze können durch den Schwefelwasserstoff in Sulfide umgewandelt und unlöslich niedergeschlagen werden. Auf diese Weise bildet sich beispielsweise in Mooren und in vielen kalkigen und tonigen Sedimenten, die in Gegenwart organischer Substanz entstanden, aus gelöstem Eisenkarbonat und gelegentlich aus Eisensulfat, Eisenbisulfid, häufig in der Form des Markasits. Die von Doss²⁾ beschriebene Modifikation, die er als Melnikowit beschrieb, und die schwarz und feinerdig, kryptokristallin, z. T. in klein konzentrisch struierten Konkretionen auftritt, scheint bei erheblicher Konzentration der Eisensalze in der Lösung und reichlicher H_2S -Entwicklung vor sich gehen; im anderen Falle, wenn die Abscheidung langsam vor sich geht, bilden sich fast stets Markasit oder Schwefelkies. Das häufige Auftreten der beiden letzteren Mineralien in vielen, nicht oder wenig veränderten Sedimenten beweist, daß die Bedingungen für die Bildung dieser Erze in der Natur häufig vorhanden sind. Markasit als Versteinerungsmittel ist häufig zu finden. Schieferige Sedimente mit reichlicher Schwefelkiesimprägnation bezeichnet man häufig als Alaunschiefer. Ob Melnikowit durch nachträgliche Umwandlung in die kristallisierten Formen des FeS_2 übergehen kann, ist noch unsicher. Daß Schwefelkies sich unmittelbar aus geeigneter Lösung vor unseren Augen bilden kann, zeigt das alte bei Hintze (Mineralogie 1904, Bd. I, S. 767) erwähnte Experiment, bei dem sich in Ferrosulfat aufbewahrte tote Mäuse mit kleinen Kriställchen von Schwefelkies überzogen.

Bei dieser Gelegenheit sei auf die von Allen³⁾ und Mitarbeitern untersuchten Bildungsbedingungen für Schwefelkies und Markasit kurz hingewiesen, soweit sie für uns hier von Wichtigkeit sind; danach entsteht Markasit, die instabile Form, bei niedrigeren Temperaturen (z. B. 100^0 und darunter)

¹⁾ G. Berg, Archiv f. Lagerstättenforschung, Berlin 1922, H. 28, S. 10.

²⁾ B. Doss, N. Jahrb. f. Min. 1912, Bd. 33, S. 662.

³⁾ E. T. Allen, J. Johnston, J. Crenshaw, E. Larsen, Zeitschr. anorg. Chem. 1912, Bd. 76, S. 201. Jahrbuch Carnegie-Inst. Washington 1910, S. 104.

E. T. Allen, Min. and. Sci. press 1911, Sept. 30.

E. T. Allen u. J. Crenshaw, Zeitschr. anorg. Chem. 1195, Bd. 90, S. 107—141.

aus sauren Lösungen, während der stabile Schwefelkies aus alkalischen Lösungen (Alkalisulfid) bei allen Temperaturen auskristallisiert, aus sauren Lösungen nur bei erhöhten Temperaturen; um bei höheren Temperaturen noch Markasit auszuschcheiden, muß die Konzentration der freien Säure erhöht werden. Bei 450° geht Markasit in Schwefelkies über.

Häufig entstehen Gemenge von Schwefelkies und Markasit.

In den Verwitterungslösungen herrschen gewöhnlich die für den Markasit günstigen Bildungsbedingungen vor. Markasit verwittert meist leichter als Schwefelkies¹⁾.

Die für die Bildung von Schwefelkies geeigneten Bedingungen können nicht nur im Süßwasser, sondern unter geeigneten Umständen auch in gewissen schlecht durchlüfteten Meeresteilen herrschen, wie sie z. B. heute im Schwarzen Meere herrschen, dessen Verhältnisse von Pompeckj mit dem Zechsteinmeer zur Zeit des Kupferschiefers verglichen wurde. Dieser Kupferschiefer unterscheidet sich von anderen, ebenfalls bituminösen Alaunschiefen, durch seinen stellenweise erheblichen Kupfergehalt (bis über 3%). Während Beyschlag²⁾ nur den Pyritgehalt im Kupferschiefer für primär ansah und glaubte, daß der Kupfergehalt von den Störungslinien („Rücken“) aus sekundär eingewandert sei, konnte Pompeckj³⁾ einwandfrei nachweisen, daß der Kupfergehalt notwendig primär im Kupferschiefer enthalten, also gleichzeitig mit dem Schlamm und dem Schwefelkies sedimentiert sein muß, und daß aus physikalischen Gründen eine nachträgliche Infiltration von Kupferlösungen in dem Schiefer hinein unmöglich ist.

In welcher Art die Kupferlösungen in das Zechsteinmeer hineingelangt sind, ob im Gefolge submariner Eruptionen oder durch Verwitterungslösungen, die im ariden Klima entstandene Hutbildungen von Kupferlagerstätten auslaugten⁴⁾, ist bisher nicht entschieden. Als Chlorid oder Sulfat gelöstes Kupfer kann aber durch den in den tieferen Meeresteilen sich bildenden Schwefelwasserstoff unmittelbar als Kupferglanz (Cu_2S) oder Kupferindig (CuS) gefällt werden. Diese Erze können also in diesem Falle durchaus primär auftreten und später durch bei Verwitterungsvorgängen gebildetes Eisensulfat oberflächlich in Kupferkies (CuFeS_2) umgewandelt werden (vgl. S. 373). Das manchem ungewohnte Bild: Kupferglanz als Kern und Kupferkies als Schale beobachtet man nicht selten in Anschliffen im Kupferschiefer.

Während mit Sulfiden imprägnierte — vorwiegend tonige — Sedimente recht häufig sind, sind solche die ganz oder vorwiegend aus derben Sulfiden

¹⁾ H. N. Stockes, U. S. Geol. Surv. Bull. 186, 1901; Econ. Geol. 1907, Bd. 2. W. Newhouse, Econ. Geol. 1925, Bd. 20, S. 54.

²⁾ F. Beyschlag, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1920, Bd. 72, S. 318—328; Zeitschr. f. pr. Geol. 1921, H. 1.

³⁾ J. Pompeckj, Branca-Festschrift 1914, S. 444—494 und Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1920, Bd. 72, S. 329—339.

⁴⁾ H. Harrassowitz, Berichte Niederrh. geol. Verein. 1917—22, C. S. 22—31.

bestehen, sehr selten. Ein sehr interessantes Beispiel dieser Art bildet das große Markasit- und Schwerspatlager von Meggen an der Lenne in Westfalen. W. E. Schmidt¹⁾ konnte einwandfrei nachweisen, daß es sich hier um ein echtes primäres Sediment von Markasit und Baryt nebeneinander handelt. Die Lösungen, die zum Absatz dieser Gesteine führten, stammen aus Thermalquellen, die zur Zeit der oberen Mitteldevon auf dem Boden des Meerbodens mündeten. Die chemischen Verhältnisse sind nun die, daß beim Baryum das Sulfid löslich ist, das Sulfat dagegen unlöslich, während sich diese beiden Verbindungen beim Eisen umgekehrt verhalten. Daher muß im sauerstoffreichen Wasser, also vorwiegend an den Rändern das Baryumsulfat (Baryt) ausfallen, das Eisensulfat dagegen in Lösung bleiben; in den tieferen Teilen des Beckens dagegen, in denen ähnliche reduzierende Verhältnisse herrschten wie heute im Schwarzen Meere, wurde vorwiegend Markasit — vielleicht zuerst in Form von Melikowit — ausgeschieden, während das Baryumsulfid in Lösung blieb. Dadurch ist zwanglos die Verteilung der beiden Gesteine gedeutet: Markasit in den tieferen Teilen des ehemaligen Beckens, Baryt in den randlichen Teilen. Die z. T. oolithische Struktur des Markasits wurde von manchen Autoren auf die Mitwirkung von Bakterien zurückgeführt.

Daß sich übrigens unter wechselnden Bedingungen aus den gleichen Ursprungslösungen nach einander verschiedene primäre Eisenerze bilden können, machte W. Kegel²⁾ an Beispielen aus dem Lahngebiet wahrscheinlich. So sind im Lager von Riesenburg Schwefelkies, Eisenspat, Magnetit und Roteisen durchaus gesetzmäßig übereinander gelagert; diese Aufeinanderfolge erklärt Kegel ganz einfach durch allmähliche Zunahme des Sauerstoffgehaltes im Wasser. Zunächst herrschte durch die H_2S -Bildung infolge Fäulnis organischer Stoffe eine reduzierende Einwirkung auf die Eisenlösungen und so mußte sich Schwefeleisen bilden; nachdem durch reichliche Sulfidbildung die H_2S -Bildung unmöglich gemacht worden war, schied sich das Eisen aus den ursprünglich wahrscheinlich kohlensauren Lösungen als Eisenkarbonat (Eisenspat) ab. Durch allmählichen Zutritt von zunächst ungenügenden Mengen von Sauerstoff konnte dann zunächst das Ferro-Ferrieisen Magnetit (Fe_3O_4) sich bilden und schließlich schied sich unter genügendem Sauerstoffzutritt Roteisen (Fe_2O_3) ab.

Oolithbildung.

Nicht selten findet man in Sedimentgesteinen eine eigenartige Struktur ausgeprägt; diese ist dadurch gekennzeichnet, daß das in chemischer Hinsicht mehr oder weniger homogene Gestein zum Teil kugel- oder ellipsoidförmige Körperchen bildet, die häufig dicht gepackt in einer aus dem gleichen, oder

¹⁾ W. E. Schmidt, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. 1918, Bd. 39, Teil 2, S. 23—72.

²⁾ W. Kegel, Zeitschr. f. pr. Geol. 1923, H. 1—4.

auch aus anderem Gesteinsmaterial bestehenden Bindemittel liegen. Nicht selten erinnern die Körnchen in der massenhaften Art ihres Auftretens an grobkörnigen Fischrogen; daher stammt die Bezeichnung „Rogenstein“, die besonders Anwendung auf einen Horizont des deutschen Unteren Buntsandsteins gefunden hat.

Ganz allgemein bezeichnet man diese Struktur als oolithische Struktur und die einzelnen Körner werden als Ooid¹⁾ oder auch als Ovulith²⁾ bezeichnet, bei besonderen Strukturverhältnissen, die gleich zu besprechen sind, als Sphärolith.

Die Struktur der Körner ist verschieden, je nach dem Material, aus dem sie bestehen; entweder handelt es sich um annähernd konzentrische Lagen, die anscheinend in sich homogen und scheinbar amorph sind (Ooide) oder von der Mitte aus laufen dicht gedrängt radiale Strahlen nach der Peripherie des Kornes (Sphärolithe) und diese Strahlen können einheitlich bis zum Rande des Kornes durchlaufen, oder es können sich auf der ursprünglichen Außenseite neue Schalen gleicher radialer Struktur auflegen.

Über die Genesis der Oolithgesteine ist lange gestritten worden; ein Teil der Autoren sah in ihnen rein oder vorwiegend organische Bildungen (z. B. Kalkowsky a. a. O.). Andere nahmen eine vorwiegend oder rein anorganische, d. h. durch chemische oder physikalische Reaktionen bedingte Entstehung an; der Streit dürfte heute im wesentlichen zugunsten der letzteren Auffassung entschieden sein; auch wenn sich in Oolithen gelegentlich Algen, Foraminiferen, Insekteneier oder andere organische Einschlüsse gefunden haben, so sind diese höchstwahrscheinlich stets als Fremdkörper zu betrachten, die entweder zufällig bei der Bildung in das Oolithkorn hineingeraten sind, oder die als heterogene Punkte den ersten Anlaß zur Abscheidung der Oolithsubstanz geben, ähnlich wie Sandkörnchen.

Rezente Bildungen von Oolith und Sphärolith sind mehrfach beobachtet und beschrieben worden, so erwähnt bereits L. v. Buch³⁾ solche Bildungen vom Strande von Gran Canaria, Dana⁴⁾ fand sie mehrfach am Karaibischen Meerbusen und am Stillen Ozean; Gilbert⁵⁾ beschrieb Oolithsand aus dem Gebiet des Lake Bonneville, und Walther⁶⁾ ähnliche Bildungen von den Ufern des Roten Meeres. Vaughan⁷⁾ hat die rezenten Oolithe von Florida und den Bahamainseln genauer untersucht.

¹⁾ E. Kalkowsky, Zeitschr. d. D. Geol. Ges., 1908, Bd. 60, M. S. 71.

²⁾ W. Bucher, Journ. of Geol., 1918, Bd. 26, S. 593.

³⁾ L. v. Buch, Reise nach den Kanarischen Inseln.

⁴⁾ J. D. Dana, Corals and Coral Islands, 1872.

⁵⁾ G. K. Gilbert, U. S. G. S. Mon., I, 1890, S. 169.

⁶⁾ J. Walther, Abh. math. phy. Kl. Sächs. Ak. Wiss., 1891, Bd. 16, S. 327.

⁷⁾ F. W. Vaughan, Pap. Biol. Labor. Tortugas. Carnegie Inst., 1914, Bd. 182, S. 47—54 (Ref. Koll. Zeitschr., 1917, Bd. 20, S. 106), ferner Journ. Washington Acad. Sci., 1914, Bd. 3, S. 302—304.

Weiterhin sind Oolithbildungen nicht selten in Quellabsätzen beobachtet und besonders bekannt sind die Oolithe im Sprudelstein oder Erbsenstein von Karlsbad und ferner sind gewisse, in Süßwasserseen abgeschiedenen Brauneisenerze, die als „Seeerze“ bezeichnet werden, häufig oolithisch struiert.

Über den Vorgang der Oolithbildung in der Natur selbst sind bisher wenig Beobachtungen vorhanden. Es seien besonders die folgenden hervorgehoben:

Hochstetter¹ beobachtete s. Zt., daß die Karlsbader Erbsensteine entstehen durch Abscheidung des ursprünglich im Quellwasser enthaltenen Kalkkarbonates um Gesteinsstückchen herum, die durch den aufsteigenden Sprudel eine Zeit lang im Wasser schwebend erhalten worden und die erst sedimentiert werden, wenn eine genügend starke Kalkkruste ihr Gewicht wesentlich erhöht hat. Statt der Mineralbruchstückchen können auch gelegentlich Luftbläschen als Ansatzkerne für eine derartige Oolithbildung dienen, wie Gümbel² beobachtete.

Besonders interessant ist die folgende Beobachtung von Kaufmann³ über eine rezente Oolithbildung, die auf einem ähnlichen Vorgang wie im Karlsbader Sprudel beruht: Ein sehr hartes Wasser mit 270 mg CaCO_3 im Liter wurde im Winter auf einem Vorwärmer auf 40—50° erhitzt, um dann als Speisewasser für Lokomotiven zu dienen. „Im Vorwärmer wird das Wasser durch vertikale Röhren erwärmt, es kommt in lebhafte Bewegung, reißt feine Sandkörnchen mit sich in die Höhe und scheidet kohlen sauren Kalk aus, der sich, wie in dem Karlsbader Sprudel, kristallinisch an die Körnchen ansetzt und Rogenstein bildet. So oft der Vorwärmer aufgemacht und gereinigt wurde, fand man am Boden desselben zahllose Oolithkügelchen von 1—2 mm Durchmesser, teils isoliert, teils zu faustgroßen bis halbfußdicken Massen miteinander verkittet, alles durch Eisen gelblichbraun gefärbt, von gewöhnlichem, natürlichem Rogenstein nicht zu unterscheiden. Unter dem Mikroskop ließ sich auch die konzentrisch-schalige und exzentrisch-faserige Struktur der Kügelchen deutlich erkennen und das zentrale Sandkorn isolieren“.

Eine zunächst wesentlich andere Art der Oolithbildung beschrieb Vaughan (Tortugas Labor. Carnegie Inst. 1914 Bd. 182 S. 47—54); er fand in Flaschen, die mit gesiebttem Flachwasserschlamme von den Bahamas gefüllt waren und die über drei Monate gestanden hatten, zahlreiche neugebildete oolithische Körnchen, die durch die Lebenstätigkeit von *Bacterium calcis* entstanden waren.

Neben diesen Beobachtungen, die sich also sämtlich nur auf die Bildung von

¹) H. Hochstetter, Karlsbad, Seine geognast. Verhältnisse und seine Quellen, Karlsbad, 1856.

²) W. Gümbel, N. Jahrb. Min., 1873, S. 302. Knoop, ebenda, 1874, S. 285.

³) F. J. Kaufmann, Beitr. Geol. Karte d. Schweiz, 1872, XI. Lieferung, S. 431.

Kalkoolith beziehen, sind eine Anzahl von Experimentaluntersuchungen angestellt worden, um der Lösung des Oolithproblems näher zu kommen.

Zunächst sei auf die Beobachtungen von H. Vater¹⁾ hingewiesen, der fand, daß die später nach ihm „Vaterit“ genannte Modifikation des CaCO_3 sphärolithische Aggregate bildet.

Dann aber sind von besonderem Wert die Untersuchungen von G. Linck²⁾ der unter weitgehender Berücksichtigung der natürlichen Bildungsbedingungen CaCO_3 -Spärolithe erzeugte mit einem Durchmesser bis zu 0,2 mm. Seine Versuche mit künstlichem Seewasser ergaben, daß sich aus gelöstem CaSO_4 auf Zusatz von Na_2CO_3 oder $(\text{NH}_4) \text{HCO}_3$ kleine Sphärolithe aus der Lösung ausschieden, die bei gekreuzten Nickels ein dunkles Kreuz zeigen und negative Doppelbrechung besitzen; daneben bilden sich „Desminbündelige“ faserige Aggregate. Sämtliche Sphärolithe bestehen zunächst aus Aragonit, ebenso wie die in der Natur gebildeten rezenten Sphärolithe. Aus Lösungen mit CaCO_3 schieden sich auf Zusatz der genannten Reagenzien keine Sphärolithe ab; auch Lösungen von CaSO_4 und von CaCO_3 ohne Seewasser ergeben keine Sphärolithe.

Das Auftreten der Kalkoolithsande an den Ufern warmer Meeresteile dürfte durch diese Untersuchungen, die leider nicht immer die gebührende Beachtung gefunden haben, zum großen Teil eine natürliche Erklärung finden.

Weiterhin müssen die Versuche von Schade³⁾ erwähnt werden. Schade verwendete für seine Versuche ein organisches, in wässrigen Medium irreversibles Kolloid, das Fibrin, das er mit frisch gefällten (fein kristallinen) Niederschlägen von Kalkkarbonat, Kalkphosphat und Kalktripelphosphat versetzte; darauf wurde die Lösung durch Zusatz von CaCl_2 koaguliert.

Die Zusammensetzung der Gelniederschläge entspricht dann der von Harnsteinen, zeigt aber zunächst nicht das konzentrischstrahlige Gefüge derselben. Schade nimmt an, daß die konzentrische Schichtung, die bei diesen pathologischen Bildungen meist zu beobachten ist, auf wiederholter Fällung des Gemisches von Fibrin und Sediment beruht und daß die radialstrahlige Anordnung in den Steinbildungen auf späterer Umkristallisation der anorganischen Substanz beruht; das Kolloid bezeichnet er als „Gerüstsubstanz“, die notwendig ist, um die radialstrahligen Kristallbildungen zusammenzuhalten.

Weiterhin hat er versucht, diese Beobachtungen, die für die Deutung dieser

¹⁾ H. Vater, Zeitschr. Kryst., 1893, Bd. 21, S. 433; 1894, Bd. 22, S. 209; 1895, Bd. 24, S. 366, S. 378; 1897, Bd. 27, S. 477; 1899, Bd. 30, S. 295 u. 485.

²⁾ G. Linck, N. Jahrb. Min. B. B. 16, 1903, S. 495—513.

Vgl. auch die interessanten ähnlichen Versuche von H. Fischer, Zeitschr. d. D. Geol. Ges., 1910, Bd. 62, M. S. 247—250.

³⁾ H. Schade, Koll. Zeitschr., 1909, Bd. 4, S. 175—180; 261—266; Koll. Beih. 1910, Bd. 1, S. 375—390; 391—395.

pathologischen Steinbildungen von großem Wert sind, auf die anorganischen Oolithbildungen zu übertragen, und er glaubte die dem Fibrin entsprechende „Gerüstsubstanz“ in dem vielen Oolithen beigemengten Brauneisen oder SiO_2 gefunden zu haben. So enthält nach den bekannten Analysen von Roth (Chem. Geologie I. S. 580) das Wasser des Karlsbader Sprudels 0,032% CaCO_3 und nur 0,0071% SiO_2 , während die Sprudelsteine bis zu 52 Teilen SiO_2 auf 100 Teile CaCO_3 enthalten; dies Verhalten ist natürlich durch die sehr verschiedene Löslichkeit der beiden Substanzen bedingt.

In Wirklichkeit aber ist die Rolle der Kieselsäure in diesen Oolithbildungen bisher nicht bekannt; es ist also fraglich, ob sie ebenfalls als „Gerüstsubstanz“ im Sinne von Schade anzusehen ist; die von Linck dargestellten Sphärolithe enthalten keine Kieselsäure, sondern bestehen aus reinem Aragonit.

Die Übertragung der Experimente von Schade auf die anorganischen Oolithbildungen ist also mit großer Vorsicht aufzunehmen.

Zu den oben erwähnten Versuchen von Vaughan ist noch zu bemerken, daß es Drew¹⁾ gelang, mit einer Bakterienkultur von *Bacterium calcis* in Agar Agar künstliche Kalkoolithe zu erzeugen. Diese Bildungen beruhen darauf, daß das *Bacterium* CO_2 für seinen Lebensprozeß braucht und daß dadurch in seiner Nähe die Löslichkeit des Kalkes im Meerwasser herabgemindert wird; dadurch wird in der Nähe der Einzelindividuen oder Kolonien eine hohe Konzentration an Kalk und dessen Ausscheidung erreicht.

Endlich mag noch kurz auf die Versuche von van Hise und Leith²⁾ über die Bildung von Greenalit hingewiesen werden. Diese Autoren fanden, daß bei den von ihnen angewandten Reaktionen, die zur Bildung von Greenalitsubstanz führen sollten:



die nur in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vor sich gehen, das abgeschieden FeSiO_3 starke Neigung zeigt, zahlreiche sphärische Körnchen zu bilden, deren Entstehung sie auf die Oberflächenspannung zwischen Präzipitität und Lösung zurückzuführen.

Überblickt man die Substanzen, die zur Bildung von Ooiden und Sphärolithen neigen, so kann man scheinbar drei Gruppen von Oolithbildungen unterscheiden:

1. Die erste Gruppe umfaßt solche Substanzen, die sich leicht und freiwillig im kristallinen Zustande abscheiden können; dahin gehören CaCO_3 (zunächst in Form von Aragonit), Magnesit (Versuche von Fischer a. a. O.), Spateisen, auch gelegentlich Markasit. Die oben mitgeteilten Versuche von Linck, Fischer und die Beobachtungen von Kaufmann sprechen dafür,

¹⁾ G. H. Drew, Carnegie Publications, Washington, 1914, Nr. 182, S. 30.

²⁾ C. R. van Hise und C. K. Leith, U. S. G. S., 1911, Mon. 52, S. 521—525.

daß es sich hier um normale Kristallisationsvorgänge ohne Vermittlung von Kolloiden handelt.

Die auf diese Weise gebildeten Körperchen sind zunächst stets echte Sphärolithe, die durch mehrmaliges Wachstum einen konzentrisch schaligen Bau erhalten können.

Es ist auch nicht notwendig, daß die Auskristallisation der Sphärolithe freischwebend im wässrigen Medium um kleine Fremdkörperchen herum erfolgt; das zeigen die verhältnismäßig großen Sphärolithe von Spateisen (Sphärosiderit), die sich nicht selten in gewissen Braunkohlenhölzern angesiedelt haben¹⁾. Spateisen zeigt ja ebenso wie Aragonit auch auf Erzgängen die bekannte Eigenschaft, auf Drusenräumen sphärolithische Körnchen zu bilden; die strahligen Markasitkonkretionen in der Schreibkreide sind ähnliche Bildungen.

2. Die zweite Gruppe umfaßt solche Substanzen, die im Gelzustande ausfallen und auch später im allgemeinen die sogenannte amorphe Struktur behalten. Dahin gehören namentlich Brauneisen und die Eisensilikate.

Für die Bildungen dieser Art ist zunächst die oben erwähnte Beobachtung von van Hise und Leith über die Absonderung von Eisensilikat in sphärischen Körnchen wichtig; dadurch ist an sich die Möglichkeit gegeben für eine Ooidbildung ohne Mitwirkung von Fremdkörpern.

Die meisten Ooide aber enthalten in ihrem Innern kleine Fremdkörperchen (Sandkörnchen, Stückchen von Konchylienschalen, Foraminiferen²⁾, Algen³⁾, Insekteneier⁴⁾, Gasblasen⁵⁾). Diese Fremdkörper bewirken zunächst in den Lösungen eine relativ große Oberflächenspannung an ihren Grenzflächen gegen das Wasser und damit eine erhöhte Konzentration der gelösten Stoffe. Wird die Konzentration im Verhältnis zur Löslichkeit des Stoffes zu groß, so kann der Stoff sich auf der Oberfläche des Fremdkörpers abscheiden, und zwar je nach seinen Eigenschaften kristallin in Form von Sphärolithen oder als Gel.

Die Ausflockung des Gels wird erleichtert und beschleunigt, wenn seine Ladung der auf der Oberfläche des Fremdkörpers vorhandenen entgegengesetzt ist; andernfalls würde das Gel keinen Anlaß haben, sich auf der Oberfläche, z. B. des Sandkörnchens niederzuschlagen, es würde viel eher in den Zwischenräumen regellos ausfallen.

Die flockende Wirkung des Sandkörnchens ist aber nicht unbegrenzt, sondern wird aufgehoben, sobald die Gelhülle eine bestimmte, meist geringe Mächtigkeit erreicht hat; das zeige z. B. die Kiesfilter, die zur Klärung von

¹⁾ W. Gothan, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst., 1910, Bd. 31, II, S. 41.

²⁾ F. Gaub, Geol. u. Pal. Abhandl., 1910, N. F. Bd. 9, H. 1.

³⁾ A. Rotpletz, Botan. Zentralbl., 1892, Bd. 51, S. 265—268.

⁴⁾ L. Cayeux, X. Congr. géol. intern. Mexico, 1906, S. 1223—1227.

⁵⁾ W. Gümbel, N. Jahrb. Min., 1873, S. 302.

T. Vaughan, Carnegie Inst. Washington, 1913, Jahrbuch, Bd. 11, S. 157.

Trinkwasser benutzt werden. Sobald die Brauneisenhaut auf ihm dick genug geworden ist, ist der Kies für weiteres Auffangen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ungeeignet.

Die Ooide der Eisenoolithgesteine bestehen nun im frischen Zustande häufig aus abwechselnden Lagen von Brauneisen und von Eisensilikat (das aber später leicht in Brauneisen übergeht, und dann die Untersuchung erschwert); und zwar besteht, soweit meine Beobachtungen reichen, zunächst die innerste Lage über dem eingeschlossenen Fremdkörper zunächst fast stets aus Brauneisen, darüber folgt Eisensilikat, dann wieder Brauneisen, oder der Kern besteht aus grünem Eisensilikat ohne Fremdkörper, um das sich ein Brauneisenhäutchen legt. In solchen Fällen handelt es sich um Ausflockung des positiven Eisenhydroxydes auf der negativ geladenen Oberfläche des Sandkörnchens oder des vorhandenen Eisensilikatklümpchens, anderseits wird unter geeigneten Umständen negatives Eisensilikat auf den positiv geladenen Oberflächen des Brauneisens geflockt. Es liegt dann also wechselseitige Flockung der entgegengesetzt geladenen Kolloide vor (vgl. S. 465).

In gleicher Weise kann sich natürlich auch eine Gelsubstanz auf Spärolithen einer kristallinen Substanz niederschlagen oder umgekehrt.

Wenn man nicht selten innerhalb einer Eisensilikat- oder einer Brauneisenhülle anscheinend eine Reihe gleichartiger Häutchen übereinander liegen sieht, so beruht das entweder darauf, daß die ersten auf dem Fremdkörper niedergeschlagenen Häutchen durch die Einwirkung des Fremdkörpers bei der Koagulation entladen bzw. umgeladen sind und so weiter flockend auf das noch vorhandene Sol wirken können, bis die Hülle mächtig genug geworden ist, um die ursprüngliche Ladung des Fremdkörpers aufzuheben; oder aber es finden nachträglich zonare Umlagerungen in der ursprünglich gleichartig zusammengesetzten Hülle statt.

3. Als eine dritte Gruppe sind vielleicht solche Substanzen anzusehen, die ursprünglich als Gele ausfallen und die dann sekundär aus dem Gelzustand in den kristallinen Zustand übergehen, so daß in dem oolithischen Gestein dann Sphärolithe vorliegen. Dahin gehören namentlich Kieselsäure (Opal, Chalcedon) und z. T. Tonerde.

Verdrängungspseudomorphosen, durch die ursprünglich z. B. aus Kalk bestehende Oolithgesteine in eine andere Substanz umgewandelt wurden, bleiben hier außer Betracht.

Zur Bildung von Sphärolithen neigen besonders Kalk, Aragonit, Eisenpat, Markasit, auch Phosphorit und Baryt¹. Sekundäre Sphärolithen bildet namentlich Kieselsäure, gelegentlich Tonerde. Echte Gel-Ooide liefert namentlich Brauneisen, Roteisen, Eisensilikat, z. T. Tonerde. Tonhäutchen finden sich gelegentlich in Geloiden und in schalig gebauten Spärolithen.

¹) E. S. Moore, Bull. Geol. Soc. Amer., 1914, Bd. 25, S. 77—79 und Science, 1917, Bd. 46, S. 342.

Organische Sedimente.

Kohle.

a) Verwesung, Vermoderung, Vertorfung und Fäulnis.

Die Grundstoffe der pflanzlichen Substanz sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff; alle übrigen vorhandenen Bestandteile sind gegen diese vier, oder vielmehr gegen die ersten drei von untergeordneter Bedeutung. Unter den außerordentlich mannigfaltigen Verbindungen, zu denen C, H, O, N zusammentreten können, interessieren uns in erster Linie die Zellulose, $C_6H_{10}O_5$ und Lignin, $C_{12}H_{18}O_9$; dazu kommen dann die von den Pflanzen ausgeschiedenen Wachse, Harze und Öle usw.

Bereits bei der Besprechung der Humusbildung wurde darauf hingewiesen, daß jede organische, besonders jede pflanzliche Substanz bei ungehindertem Sauerstoffzutritt sich allmählich vollkommen in gasförmige Bestandteile auflöst; es bleibt nichts festes von ihr zurück: der Kohlenstoffgehalt wird zu gasförmigem Kohlendioxyd, der Wasserstoff bildet mit dem in der organischen Materie vorhandenen und aus der Luft hinzutretenden Sauerstoff Wasser (Verwesung).

Wird aber durch irgend welche Mittel, z. B. Bedeckung mit Wasser oder mit undurchlässigen Sedimenten (Ton) der Zutritt von Luftsauerstoff mehr oder weniger vollständig verhindert, so ist eine völlige Zersetzung nicht mehr möglich; nicht mehr der ganze vorhandene Kohlenstoff kann zu CO_2 umgesetzt werden, es muß ein je nach den Umständen größerer oder geringerer Rest von festem Kohlenstoff mit einem wechselnden Anteil der anderen ursprünglichen Substanzen zurückbleiben.

Die auf solche Weise entstehenden Restprodukte organischer Entstehung haben die Eigenschaft, leicht zu brennen und Potonié¹⁾, dem wir mit die eingehendsten und grundlegenden modernen Forschungen über diesen Gegenstand verdanken, bezeichnete alle brennbaren, aus Lebewesen entstandenen Gesteine als Kaustobiolithe.

Die Zersetzungsprozesse, die zur Bildung dieser Kaustobiolithe führen, schied Potonié (a. a. O. I. S. 1) in:

Verwesung, Vermoderung, Vertorfung und Fäulnis.

Verwesung findet bei Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit statt, der Vorgang wurde oben bereits kurz charakterisiert; das einzige, was bei diesem Prozeß unter Umständen übrig bleibt, sind von den Pflanzen gelegentlich abgeschiedene Harze, Wachskörper u. ä., die schwer zersetzlich sind („Liptobiolithe“).

Vermoderung ist eine Zersetzung bei ungenügendem Zutritt von Sauerstoff. Eine vollständige Zerlegung in Wasser, Kohlendioxyd usw. kann daher nicht stattfinden und es muß ein geringer, fester kohlenstoff-

¹⁾ H. Potonié, Abh. Preuß. Geol. Land. 1908, N. F., Heft 55, I—III.

haltiger Rest zurückbleiben. Moder bildet sich z. B. auf dem Boden feuchter Wälder.

Vertorfung ist diejenige Zersetzung pflanzlicher Substanz, die zunächst bei ungenügendem Sauerstoffzutritt, später bei völligem Luftabschluß unter Wasser stattfindet; sie steht also zwischen Vermoderung und Fäulnis.

Fäulnis endlich ist die Zersetzung organischer Materie unter völligem Luftabschluß, meist unter stagnierender Wasserbedeckung. Bei der Fäulnis bilden sich durch langsame Destillation Gase wie CH_4 (Methan), H_2S , NH_3 , H , CO_2 .

Im allgemeinen sind die einzelnen Vorgänge in der Natur nicht scharf von einander getrennt, sondern es bestehen alle möglichen Übergänge.

Weiter bezeichnet Potonié als Inkohlung die langsame weitere Selbstzersetzung der Produkte der Vermoderung und Vertorfung, bei der eine Anreicherung von festen Kohlenwasserstoffen stattfindet, wie sie im wesentlichen in der Steinkohle vorliegen, während als „Verkohlung“ das Element Kohlenstoff mehr oder weniger rein entsteht (Holzkohle).

Der „Bituminierung“ unterliegen die Produkte der Fäulnis; ihr unterliegen hauptsächlich „Tiere und echte Wasserpflanzen, unter diesen z. B. ölführende Algen, die sich in chemischer Hinsicht wegen ihres starken Fett- und Proteingehaltes den Tieren nähern“ und daher wird hier eine Anreicherung von H-reichen Kohlenwasserstoffen (Bitumina), erreicht im Gegensatz zu den wasserstoffärmeren Kohlen.

Als Humus wird das durch Vertorfung entstandene Zersetzungsprodukt der Land- und Sumpfpflanzen bezeichnet; Faulschlamm oder Sapropel ist das Produkt der Fäulnis. An seiner Bildung sind nach Potonié in erster Linie im Wasser lebende Organismen (vorwiegend Algen und Plankton) beteiligt.

Potonié¹⁾ gab die Seite 482 folgende sehr übersichtliche Tabelle über die Zersetzungsprozesse und die dadurch entstehenden rezenten Kaustobiolithe.

b) Moor und Torf.

Als Moor bezeichnen wir ein Gelände, auf dem Reste von an Ort und Stelle gewachsene Pflanzen in größeren Mengen angehäuft sind.

Die Moore teilt man ganz allgemein ein in Flachmoore und Hochmoore.

Flachmoore bilden sich in stehenden oder kaum bewegtem Wasser der Niederungen und beherbergen eine sehr mannigfaltige und ziemlich üppige wachsende Flora; sie erfordern eine relativ große Nährstoffzufuhr aus dem Untergrunde; je nach den Pflanzengemeinschaften unterscheidet man: Flachmoorwälder, Flachmoorwiesen und Flachmoorsümpfe; ihr Untergrund besteht häufig aus Faulschlamm. Die Oberfläche ist im allgemeinen eben.

Hochmoore bilden sich entweder auf nährstoffarmem Sandboden oder

¹⁾ H. Potonié, Entstehung der Steinkohle, Berlin 1920, 6. Aufl., S. 17.

Bezeichnung der Prozesse	Verhalten des O	Verhalten des H ₂ O	Es handelt sich kurz	Entstehende Gesteine
Prozesse, denen besonders Land- und Sumpfpflanzen ausgesetzt sind:	V e r w e s u n g, sie findet statt	bei voller Gegenwart des O	um eine vollständige Oxydation	Es bleiben keine brennbaren C-haltigen Produkte zurück, unter Umständen höchstens Liptobiotithe.
	V e r m o d e r u n g, sie findet statt	bei Gegenwart von weniger O		Feste Verbindungen, die C-reiche Kohlenwasserstoffe ergeben Torf Moder Humus
	V e r t o r f u n g, sie findet statt	zunächst bei Gegenwart, dann bei Abschluß von O....	und zunächst bei Gegenwart von Feuchtigkeit, sodann in stagnierendem Wasser	
Prozeß, dem besonders die echten Wasserorganismen ausgesetzt sind:	F ä u l n i s, sie findet statt	bei Abschluß von O	nur in stagnierendem Wasser	Wesentlich um Destillationen, Reduktionen Bituminierung Inkohlung Feste Verbindungen, die C-ärmere (H-reichere) Kohlenwasserstoffe liefern. Sapropel

entwickelt sich über dem Flachmoor, sobald in diesem die Anhäufung abgestorbener Pflanzen so groß geworden ist, daß eine genügende Nährstoffzufuhr aus dem Untergrunde nicht mehr möglich ist. Das im Hochmoor in Massen enthaltene Wasser stammt im wesentlichen aus den Niederschlägen aus der Atmosphäre; die Menge anorganischer Substanz im Hochmoor ist verhältnismäßig gering. Wegen des Mangels an Nährstoffen leben im Hochmoor nur anspruchslose, meist kleine Pflanzen, besonders Torfmoose (*Sphagnum*), die für die Aufspeicherung des Regenwassers besonders geeignet sind.

Das Hochmoor ist dadurch besonders gekennzeichnet, daß sein mittlerer Teil immer etwas höher liegt als die Ränder; bei großen Hochmoorflächen kann diese Höhendifferenz mehrere Meter ausmachen.

Das Zwischenmoor ist ein Mittelding oder ein Zwischenzustand zwischen den beiden Hauptarten der Moore; es ist dadurch gekennzeichnet, daß es trockener ist als Flachmoor und Hochmoor, daher finden sich Pflanzengemeinschaften in ihm, die in Mooregebiete eigentlich nicht hineingehören¹⁾.

Die oft sehr erhebliche Anhäufung pflanzlicher Substanz in den Mooren kommt dadurch zustande, daß jede abgestorbene und in Zersetzung begriffene Pflanzengeneration einer Vegetationsperiode vor der völligen Auflösung infolge Oxydation geschützt wird durch Feuchtigkeit und durch die nächste Pflanzengeneration, die auf den Resten der vorigen wächst. Im Anfang bleiben die Pflanzenreste noch mit der Luft in Berührung, werden aber dann durch Bedeckung mit Wasser und jüngeren Pflanzenresten den Einwirkungen des Luftsauerstoffes entzogen und so vor Verwesung geschützt; die weitere Umwandlung geschieht dann zum großen Teil durch Selbstzersetzung, z. T. unter Mitwirkung von Bakterien.

Diese in Zersetzung begriffenen Anhäufungen von Pflanzenresten bilden den Torf, der zunächst, im Beginn der Umwandlung als „unreif“ bezeichnet wird, aber allmählich immer „reifer“ wird. Das vorläufige Endprodukt dieser Umwandlung der Pflanzensubstanz ist eine dunkelbraune bis schwarze, ziemlich homogene Masse, die in ihrer reinsten Form als Dopplerit bezeichnet wird. Im frischen Zustande ist der Dopplerit ein typisches Humusgel, das sich im Torf örtlich stark ansammelt, im lufttrockenen Zustande wird er aber hart und spröde und sieht dann glänzend schwarz und fast steinkohlenähnlich aus. Unter dem Mikroskop zeigt sich eine flockige, in sich ziemlich homogene Grundmasse, in der sich noch allerlei weniger zersetzte Pflanzenreste erkennen lassen.

Viele Beobachtungen über das Wachstum des Torfes sind angestellt worden, und man hat versucht, aus den gewonnenen Resultaten die Bildungszeit mächtiger Torflager zu berechnen, und von dem Ergebnis aus auch die Bildungsdauer von Kohlenflözen.

¹⁾ Über die Pflanzengemeinschaften der Moore siehe J. Pia, Pflanzen als Gesteinsbildner, Berlin 1926.

So schloß z. B. Ashley¹⁾ aus seinen eigenen Beobachtungen und denen anderer, daß unter günstigen Bedingungen in 10 Jahren sich etwa 30 cm Torf bilden können; da der tieferliegende Torf durch den auflastenden jüngeren stets zusammengepreßt wird, so wird die Mächtigkeit der einzelnen Schichten durch Austritt von Wasser und von Gasen immer geringer und eine Lage von festem Brenntorf von etwa 30 cm Mächtigkeit dürfte für ihre Bildung etwa 100 Jahre beanspruchen. Stutzer²⁾ macht aber darauf aufmerksam, daß man aus solchen Berechnungen, die zumal in gemäßigten Gebieten angestellt sind, nicht etwa z. B. auf die Bildungsdauer großer Braunkohlenflöze schließen darf, weil die Braunkohlensümpfe zweifellos unter tropischen bis mindestens subtropischen Bedingungen entstanden sind, also auch eine wesentlich stärkere Pflanzenproduktion hatten. Auch ist der Setzungskoeffizient bei der Umwandlung von Torf in Kohle nicht genau anzugeben.

Bei der Moorbildung unterschieden wir Flachmoor, Zwischenmoor und Hochmoor. Es ist nun interessant, daß Hochmoore, die in der Gegenwart so häufig sind und oft so ausgedehnte Torflager bilden, fossil nicht bekannt sind. Die Bäume, die uns in Kohlenlagern erhalten sind, sind im allgemeinen groß und zeigen den für Niedermoorbäume typischen Wuchs und haben lockeres Holz; sie können also nur in einem nährstoffreichen Boden gewachsen sein; Krüppelformen, wie sie die Bäume im nährstoffarmen Hochmoor mit ihrem sehr festen Holz zeigen, sind in Kohlenlagern nicht beobachtet worden.

e) Die Urmaterialien für die Bildung der Humusstoffe.

Die Ansichten über die Grundstoffe für die Bildung der Humusstoffe haben im Laufe der Zeiten wesentliche Wandlungen durchgemacht.

Früher hat man im allgemeinen angenommen, daß von den beiden Hauptbestandteilen der höheren Pflanzen (Zellulose und Lignin) die Zellulose den Hauptanteil für die Humusstoffe liefert, die den Torf und schließlich die Kohle (Humuskohle) aufbauen.

Donath³⁾ und seine Mitarbeiter kamen bei ihren Untersuchungen mannigfaltiger Kohlen mit verschiedenen Reagenzien zu folgenden Schlüssen über

¹⁾ G. H. Ashley, Econ. Geol. Bd. 2. 1907, S. 34–47.

²⁾ O. Stutzer, Kohle, 2. Aufl. 1923, S. 172.

³⁾ E. Donath, Chem. Ztg. 1905, S. 1027; Zeitschr. anorg. Chem. 1906, S. 657; Zeitschr. angew. Chem., Bd. 19, H. 15; Österr. Chem. Ztg. 1912, Nr. 10.

E. Donath u. H. Dietz, Österr. Zeitschr. Berg- u. Hütt. Wesen 1903. Bd. 51, S. 310.

· E. Donath u. F. Bräunlich, Chem. Ztg. 1904, S. 180; S. 953.

E. Donath u. Rzehak, Zeitschr. prakt. Geol. 1914, S. 1; Montanist. Rundschau 1916, Nr. 1 u. 2.

Vgl. W. Petraschek, Berg- und Hüttenmänn. Jahrb. Leoben. 1921/22. Bd. 69/70, Heft 3.

die Unterschiede zwischen Braun- und Steinkohlen: Jede Braunkohle, auch hochgradig umgeänderte, wie z. B. durch Kontaktmetamorphose entstandener Braunkohlen-, „Anthrazit“, verhält sich z. B. gegen verdünnte Salpetersäure (1:10) genau wie gewöhnliche Braunkohle; sie gibt beim Kochen also Rotfärbung, Steinkohle dagegen nicht, Braunkohlen ergeben bei der trockenen Destillation Teer mit Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe und saures oder neutrales Destillationswasser, Steinkohlen dagegen Teer mit Benzolderivaten und ammoniakalisches Destillationswasser.

Aus zahlreichen derartigen Beobachtungen schloß Donath, daß Braunkohle und Steinkohle chemisch wesentlich voneinander verschieden und daher auch verschiedenen Ursprunges seien; infolgedessen könne Braunkohle weder durch Zeit noch durch Druck oder Hitze in Steinkohle übergeführt werden; Braunkohle ist nach Donath aus ligninreichen Urstoffen entstanden, die auch die Humusstoffe der Braunkohle geliefert haben; die echten Steinkohlen seien aus Pflanzen entstanden, die fast oder ganz frei von Ligninstoffen waren.

Die Ansichten von Donath haben sich aber als unrichtig herausgestellt, denn es gibt im Karbon und in älteren Formationen Braunkohlen und im Tertiär zweifelsfreie Steinkohlen; die Beschaffenheit dieser Kohlen hängt dann meist von tektonischen Vorgängen ab. Tertiäre Steinkohlen sind häufig starkem tektonischem Druck ausgesetzt worden; paläozoische Braunkohlen haben keinen Druck durch auflastende Sedimente oder durch Faltung erlitten.

Zu einem ganz anderen Ergebnis über das Verhalten von Zellulose und Lignin bei der Kohlenbildung kam in neuester Zeit F. Fischer¹⁾. Nach seinen Untersuchungen beginnt von den Hauptbestandteilen der Holzgewächse bei der Vermoderung die Zellulose zu vergären und wird schließlich völlig aufgelöst zu CO_2 , CH_4 und aliphantischen Säuren (also z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure usw.). Ob dieser Prozeß bei der Torfbildung immer bis zu Ende durchgeführt wird, ist nicht bekannt. Das Lignin dagegen läßt sich leicht und schnell in Huminsäure überführen und ist den Huminstoffen der Kohlen sehr ähnlich; z. B. liefert Lignin bei der Destillation Phenole, ganz ähnlich wie die Braunkohlen.

Zellulose verschwindet also nach Fischer allmählich im Laufe der Kohlenbildung, während das Lignin in Huminstoffe übergeht. Die in den ursprünglichen Pflanzen gebildeten Wachse und Harze werden durch das Verschwinden der Zellulose angereichert (H. Schrader bei O. Stutzer, Kohle, 2. Aufl. Berlin 1923, S. 75). An der Vergärung der Zellulose sind Bakterien in erheblichem Maße beteiligt, die aber schließlich aus Sauerstoffmangel oder durch Bildung für ihren Lebensprozeß giftiger Stoffe absterben. Je

¹⁾ F. Fischer u. H. Schrader, Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. 2. Aufl., Essen 1922.

nach dem Maße der Arbeit, das die Bakterien vor ihrem Absterben zu leisten imstande sind, haben die verschiedenen Torfsorten verschiedene Struktur; es gibt alle Übergänge von solchen, die noch die ursprüngliche Pflanzenstruktur erkennen lassen bis zu solchen, die dicht und fast ganz gelartig amorph sind.

Der Ansicht Fischers, daß also die Zellulose im Laufe der Kohlenbildung verschwindet, tritt Marcusson¹⁾ entgegen. Er weist nach, daß ein beträchtlicher Teil der Zellulose bei der Vermoderung durch Hydrolyse und Oxydation Oxyzellulose bildet und daß er sich über diese Oxydationsstufe gleichzeitig mit dem Lignin in Kohle umwandelt unter Abspaltung von CO_2 und H_2O . Eine Anreicherung des Lignins findet beim Vermodern des Holzes überhaupt nicht statt; die für morsches Holz charakteristischen hohen Methoxylzahlen sind durch Pektinstoffe, die erhöhte Alkalilöslichkeit durch Oxyzellulose bedingt. In jedem Torf sind erhebliche Mengen von Oxyzellulose vorhanden. Ein Teil der Oxyzellulose (Glucuronsäure) wandelt sich leicht in Huminsäuren um. Marcusson fand, daß die Oxyzellulosebildung sich gleichartig bei Nadelhölzern und bei Laubhölzern vollzieht. Die Untersuchungen von Odén²⁾ über die Zellulosezersetzung, die für die Lignintheorie Fischers zu sprechen scheinen, konnte Marcusson dadurch als unvollständig erweisen, daß Odéns sämtliche Analysen einen sehr hohen, nicht näher untersuchten Rest aufweisen, in dem noch wahrscheinlich Zellulose in irgend einer Form vorhanden ist; infolgedessen ist der Zellulosegehalt in diesen Analysen stets viel zu niedrig geblieben und das Gesamtbild wird dadurch unrichtig.

Es geht aus diesen Untersuchungen also hervor, daß Lignin und Zellulose sich wahrscheinlich gleichmäßig an der Bildung der Humusstoffe und somit an der Bildung der Kohlen beteiligen.

d) Die Umwandlung der Humusstoffe in Kohle.

Unter Bedeckung durch Sedimente erleiden die Torfablagerungen eine ähnliche Diagenese wie andere Gesteine. Diese Diagenese kann noch erheblich erhöht und beschleunigt werden durch tektonische Vorgänge, vor allem durch Faltungsdruck, der unter Umständen energischer wirkt als normaler Druck auflastender Sedimente. Diese innere Umsetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß der größere Teil des ursprünglichen Gehaltes an Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammen mit einem kleinen Teil des Kohlenstoffes in Form von Wasser, Methan (CH_4) und Kohlensäure (CO_2) aus den in der „Inkohlung“ begriffenen Humussubstanz abgesondert werden. Durch

¹⁾ J. Marcusson, Zeitschr. angew. Chemie. 1924, Bd. 37, S. 1917; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1925, Bd. 58, S. 869—872; Zeitschr. angew. Chem. 1926, Bd. 39, S. 898 bis 900; 1927, Bd. 40, S. 48.

²⁾ S. Odén u. S. Lindberg, Brennstoffchemie. 1926, Bd. 7, S. 165.

diesen Vorgang der Inkohlung entsteht also aus dem ursprünglichen Torf ganz allmählich Kohle und zwar die sogenannte Humuskohle, im Gegensatz zu den Sapropelkohlen (S. 489).

Es entsteht so eine fortlaufende Reihe: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit, Graphit, die durch alle denkbaren Übergänge verbunden ist; das Endglied Graphit wird nur unter besonderen Umständen erreicht (siehe unten).

Welchen Einfluß der normale Sedimentdruck auf die Umwandlung der Kohlen hat, zeigt das bekannte Beispiel der karbonischen Kohlen im Bezirk Tula des Moskauer Reviers; diese Kohlen besitzen nur eine geringe Sedimentdecke, die niemals wesentlich größer gewesen ist als heute; infolgedessen ist bei ihnen der Inkohlungsprozeß nicht wesentlich über das Braunkohlenstadium hinausgekommen; die Kohlen sind heute noch als eine Art Braunkohlen anzusprechen; andererseits sind gelegentlich z. B. interglaziale Torflager bekannt geworden, die durch den Druck einer erheblichen Sedimentdecke ebenfalls bereits durchaus braunkohlenartigen Charakter angenommen haben.

Je mächtiger die Sedimentdecke, unter die Kohlenflöze im Laufe der geologischen Perioden gelangen und je höher somit die Temperatur steigt, um so mehr nimmt im allgemeinen der Gehalt der Kohlen an leichtflüchtigen Bestandteilen ab, während der Kohlenstoffgehalt angereichert wird. Ein sehr typisches Beispiel dafür bietet die Zusammenstellung von Kukuk und Mintrop¹⁾ über die Eigenschaften der Flözgruppen in Westfalen; sie zeigt deutlich das Sinken des Gasgehaltes und die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes mit zunehmender Tiefe und damit zusammenhängend die Zunahme des Koksausbringens und der Wärmeeinheiten:

	Gasgehalt	Kohlenstoffgehalt	Koks- ausbringen	Wärme- einheiten
(Hangend)				
Gasflammkohlen . .	37—45%	78—80%	55—62%	7400—7700
Gaskohlen	33—37%	83—85%	62—67%	7700—8100
Fettkohlen	20—33%	85—90%	67—78%	8100—8800
(Liegend)				
Magerkohlen	5—20%	90—98%	78—98%	8800—9200

Ganz ähnliche Erscheinungen sind in vielen anderen Kohlenrevieren beobachtet.

Noch auffallender ist gelegentlich die Umwandlung der Kohle durch Zunahme von Druck und Temperatur in Gebieten, in denen die Flöze zu einem Teil einen erhöhten Druck durch Faltung ausgesetzt wurden, während andere Teile in geringerem Maße davon betroffen wurden²⁾. Gute Beispiele liefern

¹⁾ P. Kukuk u. L. Mintrop in Coal Resources of the World 1913 [Toronto], S. 879.

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei O. Stutzer, Kohle, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 302 bis 306.

bereits die oligozänen Braunkohlen der bayerischen Voralpen; die südlichen, nahe den Alpen gelegenen Flözteile (z. B. Echelsbach) sind bedeutend kohlenstoffreicher und gasärmer als die nördlich (Peißenberg) gelegenen.

Als typisches Beispiel für die Anreicherung des Kohlenstoffs und die Abnahme des Gasgehaltes durch Faltungsdruck wird häufig in der Literatur das Kohlenbecken der Appalachen in den Vereinigten Staaten genannt¹⁾. Im Westen des Kohlenbeckens bei Pittsburgh liegen die Flöze ziemlich flach, während nach dem Osten des Gebietes, nach dem Delaware-River hin, die Faltung der Flöze stets zunimmt. Im Westen führen die Flöze in wenig gestörter Lagerung holzreiche Braunkohle, im stark gefalteten Ostteil dagegen echte Steinkohle.

Das Endprodukt des Faltungsdruckes und des Belastungsdruckes ist schließlich eine Kohle von anthrazitischem Charakter.

Eine völlig andere Art der Umwandlung, bei der eine schnelle und erhebliche Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes erzielt wird, ist die Kontaktwirkung von Eruptivgestein oder Ergußgesteinen, die mit Kohlenflözen in Berührung kommen.

Kontaktmetamorphe Braunkohlen und Steinkohlen finden sich mehrfach in Deutschland, sind auch sonst auf der Erde häufig. Die Umwandlungsprodukte solcher Kontaktmetamorphose sind je nach der Dauer und der Temperatur während der Einwirkung eines Eruptivgesteines steinkohlenähnlich, besonders häufig Koks, gelegentlich Anthrazit. Die Umwandlungszone am Eruptiv ist trotz der leichten Reaktionsfähigkeit der Kohlen stets relativ geringmächtig; die Umwandlungsprodukte haben nur örtliche Bedeutung. Auffällig ist es, daß der Gehalt der Kohlen an leichtflüchtigen Bestandteilen, mit Ausnahme des Wassers, in der Nähe des Eruptivs meist nicht wesentlich abnimmt.

Gelegentlich geht aber die Kontaktwirkung so weit, daß nicht das Endglied des normalen Inkohlungsprozesses, der Anthrazit, entsteht, sondern reiner Kohlenstoff, nämlich Graphit. Die größten, auf diese Weise entstandenen Graphitlagerstätten dürften wohl die im Gebiet von Turuchansk in Sibirien sein²⁾.

Häufig ist eine Verschiedenheit des Gehaltes an leichtflüchtigen Bestandteilen zu beobachten an Flözen, die unter sonst gleichen Bedingungen auftreten, die aber unter verschiedenen beschaffenen Deckgebirgen liegen. Bilden Ton bzw. Tonschiefer das Hangende, die im wesentlichen luftdicht abschließen und sich unter Gebirgsdruck plastisch verhalten, so bleibt der Gasgehalt der Flöze meist länger gewahrt als unter poröser oder klüftiger Decke. Die bei der Umsetzung frei werdenden Gase suchen auf allen Hohlräume zu entweichen.

¹⁾ E. S. Moore, Coal, its properties usw. New York 1922.

²⁾ L. v. z. Mühlen, Zeitschr. prakt. Geol. 1923, S. 73.

e) Faulschlamm (Sapropel) und die Bildung der Mattkohlen.

In einem gewissen Gegensatz zu den Produkten der Vertorfung stehen die Produkte der Fäulnis, die die Bitumina bilden, nämlich die Faulschlammabsätze oder Sapropelite.

Nach der Auffassung von Potonié (vgl. S. 501) bilden Planktonorganismen, die massenhaft in stehenden Gewässern leben, zusammen mit den dort wuchernden ölhaltigen Algen den wesentlichen Urstoff des Faulschlammes; sie sinken beim Absterben zu Boden und werden hier mit den Überresten höherer Wasserpflanzen, dem Pollenstaub gewisser Blütenpflanzen (bes. Koniferen, Betulaceen, Alnusarten) und Sporen (namentlich von Lycopodiaceen), sowie mit anorganischen Bestandteilen (Gesteinsstaub, Flußtrübe) gemengt. Das Plankton und die Algen bilden nach Potonié aber die Hauptmasse. Das Gemisch bildet einen dunklen schlammigen Brei, den Faulschlamm oder das Sapropel, das z. B. in vielen norddeutschen Seen in erheblicher Mächtigkeit vorhanden ist. Durch Eintrocknen des Gewässers oder wenn andere Sedimente ihn überdecken und zusammenpressen, geht er zunächst in den Gelzustand über (Saprokoll), verliert sein Wasser und wird schließlich hart und zähe, sieht aber auf dem Bruch stets matt aus. Das Gestein enthält mehr flüchtige Kohlenwasserstoffe als die Huminsubstanzen.

White und Thiessen¹⁾ kommen zu einer anderen Auffassung der Faulschlamm-bildung: nach ihren Untersuchungen nimmt der im Wasser enthaltene Sauerstoff einen sehr erheblichen Anteil bei der Zersetzung der organischen Substanz unter Wasserbedeckung; diese Zersetzung ist so stark, daß nur die widerstandsfähigsten Pflanzenteile, also besonders Pollen und Sporen, sowie die wachs-, harz- und ölhaltigen Pflanzenteile erhalten bleiben. Die Sapropelsubstanzen bezeichnen nach den amerikanischen Forschern also nicht einen prinzipiellen Unterschied in den ersten Zersetzungs Vorgängen (Vertorfung, Fäulnis), sondern lediglich den Grad der Zersetzung und sind begründet durch die chemischen Verschiedenheiten der Ursprungsmaterialien. Nach dieser Auffassung würden die Sapropelite also zu den Liptobiolithen (vgl. S. 491) gehören, d. h. zu den bei der Zersetzung übrig bleibenden Harzen und Wachsen und Pflanzenteilen, die durch solche eingelagerten Substanzen vor der Zerstörung bewahrt bleiben.

Da Sapropel und Torf sich nebeneinander und gleichzeitig auf einer Lagerstätte bilden, so dürfte es sich nur um ein in beiden Fällen verschiedenes Ausgangsmaterial handeln, das dem gleichen Zersetzungsprozeß unterworfen wird von dem Augenblick an, wo der Torf von Wasser bedeckt wird.

Die Sapropelite früherer Erdperioden, die durch vorwiegend diagenetische

¹⁾ D. White u. R. Thiessen, The origin of Coal. U. S. Bureau of mines. 1913, Bull. 38, S. 279 ff.

Einwirkungen ihr Wasser verloren haben, sind natürlich stark umgewandelt. Herrschen in ihnen anorganische, also besonders tonige Bestandteile vor, so entstehen bituminöse Gesteine (z. B. bituminöser Schiefer, Ölschiefer); herrschen in ihnen dagegen die organischen Substanzen wesentlich vor, so bilden sich allmählich braunschwarze bis sammetschwarze Mattkohlen, die einen höheren Gehalt an Wasserstoff, dagegen geringeren Kohlenstoffgehalt haben, als die Glanzkohlen. Gewisse tertiäre Sapropelite werden als Dysodil bezeichnet; die häufigste Abart der Mattkohlen unter den Steinkohlen sind die Cannelkohlen, die besonders leicht brennen.

Der von Potonié im Anschluß an Renault angenommene wesentliche Anteil von Algen am Aufbau der Sapropelite ist neuerdings namentlich von amerikanischen Forschern abgeleugnet worden. So haben D. White und W. Thiessen¹⁾, ferner Jeffrey²⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen von Mattkohlen (Bogheadkohlen) festgestellt, daß die von Renault und von Potonié für Algen angesehenen organischen Reste die widerstandsfähigen Teile von Pflanzensporen darstellen. Andererseits hat Zaleßky³⁾ in einem russischen See Absätze ölführender Algen beobachtet, in denen er Öl und Fett nachwies.

Jedenfalls zeigen auch die häufig untersuchten Cannelkohlen unter dem Mikroskop oft als Hauptbestandteil ursprünglich vorwiegend aus Wachsen bestehenden Sporenhüllen (Exine), die in einer Grundmasse liegen, die aus kleineren Sporen und aus Fetzen von solchen besteht.

Anhäufungen von solchen Pollen und von Sporen sind auch aus den heutigen Torflagern bekannt und werden als Pollentorfe bezeichnet.

Die erhaltungsfähigen Bestandteile an den Pollenkörnern der Gymnospermen und Angiospermen und den Sporen der Pteridophyten sind die äußeren Gewebe, die z. T. mit Wachs und Harz, auch Öl imprägniert sind und z. T. auch durch einen Wachsüberzug geschützt sind, also beim Verwesungsprozeß im Wasser der Zersetzung widerstehen; sie haben daher Gelegenheit, bei der Zersetzung der übrigen Stoffe sich anzureichern, zumal sie im Frühling, zur Blütezeit von den Pflanzen, namentlich Nadelhölzern, Erlen und Birken in großen Mengen innerhalb ziemlich kurzer Zeit abgeworfen werden⁴⁾.

Der Öl-, Wachs- und Harzgehalt der so entstandenen Ablagerungen ist stets erheblich. So enthalten die Sporen von *Lycopodium*⁵⁾ etwa 49% Fette und die Pollen der Kiefern⁶⁾ fast 16% Fette.

1) J. White u. W. Thiessen, U. S. Bureau of Mines. 1913, Bull. 38.

2) E. Jeffrey, Proc. Amer. Acad. arts and sci. Boston 1921, Bd. 46, S. 273.

3) Zitiert bei O. Stutzer, Kohle, 1923, S. 69.

4) H. Potonié, Naturw. Wochenschr. 1907, S. 320.

5) Langer, Ann. d. Pharm. 1889, Bd. 27, S. 241, S. 289.

6) Kresting, Ann. d. Pharm. 1891, Bd. 29, S. 389.

In Mooren mit ständiger Wasserbedeckung bildet sich Humustorf aus den auf dem Moor wachsenden Landpflanzen, während die Sporen der Pteridophyten und die Pollenkörner nebst den echten Wasserorganismen Sapropel-Sedimente bilden, die mit dem Humustorf wechsellagern können (Streifentorf; häufig bildet sich das Flachmoor auch auf einer Unterlage aus Faulschlamm.

Wenn dann durch diagenetische Vorgänge die Torfablagerungen allmählich in Kohle übergehen, so entstehen schließlich die sogenannten Streifenkohlen, in denen die matten Lagen fossilen Faulschlamm darstellen, während die schwarz glänzenden Lagen fossilen Humustorf darstellen. Im allgemeinen bilden die aus solchen Humussubstanzen hervorgegangenen Glanzkohlen, die man auch als Humuskohlen bezeichnet, die Hauptmenge der Kohlen, während die aus Faulschlamm hervorgegangenen Mattkohlen (Sapropelkohlen) meist flache Linsen und Schmitzen in der Kohle bilden; selbständige Flöze von Mattkohlen sind selten. Aber häufig liegen in den einzelnen Flözen größere Partien von Cannelkohlen unter der Hauptmenge der Humuskohlen.

Entsprechend der ursprünglichen Zusammensetzung der Sapropelite ist auch der Gasgehalt der Kohlen vorwiegend durch den Gehalt an Sporen und Pollen in den eingelagerten Mattkohlenstreifen bedingt.

Besonders typische Vertreter der Mattkohlen sind die Cannelkohlen und die besonders gasreichen Bogheadkohle, die durch einen hohen Aschengehalt ausgezeichnet sind.

f) Andere Liptobiolithen.

Als Liptobiolithen bezeichnete Potonié Bildungen von Wachsen und Harzen, die wegen ihrer schweren Zersetzbarkeit nach der Verwesung der übrigen Pflanzenteile zurückbleiben und sich gegebenenfalls anhäufen können.

Da nachgewiesen ist, daß ein großer Teil der Mattkohlen aus den widerstandsfähigen Teilen von Pollen und Sporen bestehen, so müssen diese ebenso wie ihre rezenten Vertreter, die Pollentorfe zu den Liptobiolithen im Sinne von Potonié gerechnet werden.

Wenn wir vom subfossilen Kapol und dem fossilen Bernstein absehen, so finden sich z. B. größere Anhäufungen von Harzen in manchen Fällen in der Braunkohle, so der Pyropissit im Zeitz-Weißenfelder Revier, der durch sekundäre Umlagerungen angereicherte Lagen von weißlichgelbem fossilem Harz in der dortigen Braunkohle bildet. An anderen Stellen sind Pyropissit und Braunkohle innig mit einander vermischt. Solche Kohle wird dann als pyropissitische Braunkohle bezeichnet¹⁾.

¹⁾ W. Gothan, Studien über die Bildung der Schwelkohle und des Pyropissits. Abhandl. a. d. Braunk. Kali-Ind. 1925, H. 6.

g) Petrographische Unterscheidung der Kohlenbestandteile.

Die Kohlen, insbesondere die Streifenkohle, sind im letzten Jahrzehnt häufig Gegenstand petrographischer Untersuchungen gewesen¹⁾.

Man unterscheidet heute im allgemeinen die folgenden Kohlenbestandteile, die von Stopes mit den in Klammern angegebenen, heute international eingebürgerten Namen belegt wurden.

1. Holzkohle (Fusain) findet sich nicht selten in Braunkohlen- und Steinkohlenflözen. Sie entsteht bei Wald- und Moorbränden durch Verkohlung; eine Dehydratisierung durch Säuren kommt in der Natur wahrscheinlich nicht in Betracht. White nahm auf Grund seiner Beobachtungen an, daß die fossile Holzkohle durch nicht näher bekannte Reagenzien bei niedriger Temperatur dehydratisiert sei. Stutzer (Kohle, 2. Aufl. S. 93) vermutet, daß die oft reichlich in den Flözen vorhandenen Holzkohlen durch Selbstentzündung und Verkohlung infolge Sinkens des Grundwasserspiegels entstanden seien.

Die Pflanzenstruktur ist in der Holzkohle meist sehr gut erhalten.

Holzkohle ist nicht gleichbedeutend mit Lignit, sondern auf solche Holzstücke zu beschränken, die die Beschaffenheit der heute industriell hergestellten Holzkohle angenommen haben.

Lignit ist in der Braunkohle oft vorhandenes Holz, bei dem das Holzgefüge noch wenig verändert ist und das leicht spaltet und sich im allgemeinen noch wie gewöhnliches Holz verhält.

2. Mattkohlen (Durain) sind die grauschwarzen bis sammetschwarzen Faulschlammkohlen (S. 491), die den Glanzkohlen häufig eingelagert sind, sie sind matt bis mattfett und haben unebenen oder muscheligen Bruch. Unter dem Mikroskop zeigen die Mattkohlen in körniger dunkler Grundmasse mehr oder weniger zahlreiche Sporenreste.

Die Glanzkohle (Humuskohle) wird in zwei Gruppen gebracht:

3. Clarain sind die Partien der Glanzkohle, die Schichten von Mattkohle führen und die unter dem Mikroskop noch Andeutungen von Pflanzenresten erkennen lassen. Clarain bleibt in einer 10% Lösung von KOH in $\frac{1}{3}$ Wasser und $\frac{2}{3}$ Alkohol (50%) brüchig.

4. Vitrain ist die völlig strukturlose Abart der Glanzkohlen, die keine Einlagerungen von Mattkohle führt und die in der oben angegebenen Kalilaugenlösung nach etwa 3—4 Tagen so weich wird, daß sie geschnitten

¹⁾ z. B. D. White u. R. Thiessen, U. S. Bureau of Mines 1914, Bull. 38.

R. Thiessen, U. S. Bureau of Mines 1920, Bull. 117.

H. Winter, Glückauf. 1919, S. 545.

M. C. Stopes, Proc. Roy. Soc. 1919, Bd. 90, S. 470—487. Ref. Geol. Zentralbl. 1920, S. 280 (Gothan).

R. Potonié, Kohlenpetrographie, Berlin 1924.

werden kann. Vitrain zeigt Hochglanz und deutlich muscheligen Bruch; wahrscheinlich handelt es sich um doppleritartige Substanzen.

Gothan¹⁾ gibt die folgende, von der Direktorenkonferenz der deutschen Geologischen Landesanstalten angenommene allgemeine Definition und Abgrenzung von Torf, Braunkohle und Steinkohle:

α. Unterscheidung von Torf und Braunkohle:

1. Im Torf sind (gegebenenfalls nach Aufweichen mit verdünnten Alkalien und Aufschwemmung) sehr viele Fasern und Gewebeteile, Moose usw. sichtbar, in der Braunkohle dagegen bei gleicher Behandlung nur wenige oder keine. Hierbei darf man natürlich nicht besondere noch faserige Teile der Braunkohle heraussuchen, sondern es ist eine Durchschnittsprobe zu nehmen.

2. Aus bergfeuchtem Torf kann man durch gelinden Druck (etwa in der Faust) Wasser ausquetschen, aus Braunkohle nicht.

3. Torf ist stechbar, Braunkohle nicht (Ausnahmen sind gewisse Umwandlungsprodukte, wie Schmierkohle, die außer Acht zu lassen sind).

Das Zusammentreffen von wenigstens zweien dieser Merkmale wird verlangt.

β. Unterscheidung von Braunkohle und Steinkohle.

Braunkohlen sind Kohlen von erdig lockerer bis fester Beschaffenheit mit glanzlosem bis glänzendem Bruch; die Farbe ist meist braun, bei glänzendem Bruch bis schwarz.

Steinkohlen sind Kohlen von fester Beschaffenheit, mit glänzendem, meist würfeligem Bruch, von schwarzer Farbe (bei Cannelkohlen und ähnlichen ist der Bruch matt und muschelig).

Zur Unterscheidung von Braun- und Steinkohle gibt Gothan folgende Merkmale, bei denen er mindestens das Zusammentreffen von zweien verlangt:

	Braunkohle	Steinkohle
Strich	gewöhnlich braun, selten schwarz	schwarz
Beim Kochen mit Alkali	starke Dunkelfärbung	keine Dunkelfärbung
Ligninreaktion (Rot- färbung beim Ko- chen mit verdünnt. Salpetersäure)	deutlich	fehlt

¹⁾ W. Gothan, Protokoll der Konferenz der Direktoren der deutschen geologischen Landesanstalten 1926.

h) Verwitterung der Kohlen.

Kohle entsteht, wie wir sahen, dadurch, daß die abgestorbene pflanzliche Substanz dem dauernden Zutritt des Luftsauerstoffes entzogen wird; dadurch kann sich der Kohlenstoff und Wasserstoff anreichern, während sie bei Luftzutritt in gasförmige Verbindungen aufgelöst werden.

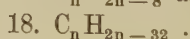
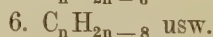
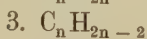
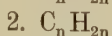
Gelangt nun fertige Kohle durch Erosion usw. wieder an die Tagesoberfläche, so kann der Luftsauerstoff sofort einwirken, es findet langsame Oxydation, also eine Art von langsamer Verbrennung statt, die Kohle verliert einen Teil ihres Kohlenstoffes unter Bildung von CO_2 und wird aschenreicher. Solche Verwitterungserscheinungen im Ausgehenden der Kohlenflöze gehen gewöhnlich nicht in größere Tiefen; in etwa 15–20 m Teufe pflegt sich normale Kohle einzustellen. Die Oxydation bewirkt gelegentlich, daß gering mächtige Flöze im Ausgehenden kaum zu erkennen sind. Tritt der Sauerstoff schnell und reichlich zur Kohle, so kann es zu einer Selbstentzündung kommen, die namentlich im Tiefbau sehr unangenehm ist.

Erdöl.

Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe.

Die in der Natur auftretenden Erdöle stellen sich dar als stark wechselnde Gemenge von zahlreichen unter sich verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

Durch ihren Aufbau aus Doppelmolekülen und Molekülkomplexen lassen sich die in den Erdölen auftretenden Kohlenwasserstoffe in eine Anzahl von Reihen bringen, deren jede nach einer schematischen Formel gebaut ist, die folgenden Aufbau zeigen:



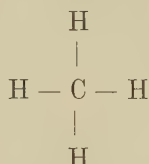
Fast alle diese Reihen haben in ihren Anfangsgliedern flüchtige Verbindungen, die mittleren Glieder sind meist bei normaler Temperatur dickflüssig und die Endglieder sind feste Körper.

Am häufigsten finden sich Vertreter der Gruppen 1, 2 und 5; die übrigen treten meist untergeordnet auf.

Der Kohlenstoff ist als Atom vierwertig, besitzt eine sehr hohe Valenzzahl und ferner die Eigenschaft der Selbstverkettung. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, eine außerordentlich große Zahl von Verbindungen zu bilden. Von seinen Verbindungen mit dem Element Wasserstoff allein kennt man mehrere hundert. Von diesen ist es zunächst nur eine kleine Anzahl, die als Hauptbestandteile der natürlichen Kohlenwasserstoffe auftreten und die uns hier für unsere kurze Zusammenfassung interessieren.

Der am einfachsten gebaute Kohlenwasserstoff ist das Sumpfgas, Gruben-

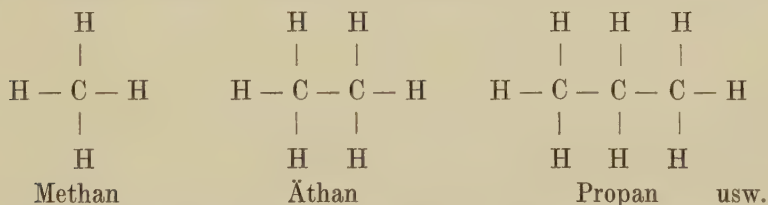
gas oder Methan, ein farbloses Gas, das mit wenig leuchtender Flamme brennt; seine Formel ist CH_4 oder in der üblichen organischen Schreibweise



Es bildet sich im Laufe der Zersetzungs Vorgänge der Zellulose im Torf, im Faulschlamm und wird im Laufe des Inkohlungsprozesses noch von den Steinkohlen ausgeschieden. Bei Vermischung mit Luftsauerstoff explodiert Methan heftig und zerfällt zu Kohlensäure und Wasser. Das sind die schlagenden Wetter der Kohlengruben.

Das natürliche Erdgas, das an vielen Stellen der Erdrinde erbohrt und ausgebeutet wird, besteht im wesentlichen aus Methan, das bei der Zersetzung von pflanzlicher Substanz freigeworden, sich an geeigneten Stellen in der Erdrinde angesammelt hat.

Das Methan ist das Anfangsglied der wichtigen großen Methan- oder Paraffinreihe, deren Endglieder die festen Paraffine sind. Durch Anlagerung eines weiteren Kohlenstoffatoms an Stelle eines Wasserstoffatoms und Sättigung der freibleibenden Valenzen durch H-Atome bilden sich die höheren Glieder der Reihe nach folgendem Schema



Durch weitere Anlagerung entstehen Butan, Pentan, Hexan und die höheren Glieder, stets entsprechend der Formel C_nH_{n+2} .

Durch ihre völlige Sättigung mit Wasserstoff sind alle Glieder dieser Reihe sehr beständig und chemisch inaktiv. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Wasser unlöslich sind, sich aber mit Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff mischen.

Die vier Anfangsglieder sind Gase, die Mittelglieder bei normalem Druck und Temperatur flüssig, die Endglieder (die Paraffine) sind fest. Siedepunkt und Schmelzpunkt steigt also von Glied zu Glied.

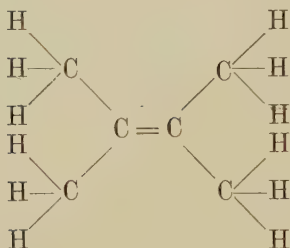
Im allgemeinen herrschen in den normalen Erdölen die flüssigen Mittelglieder vor, die in sich die gasförmigen Anfangsglieder und feste Endglieder gelöst enthalten.

Nach dem Formelschema C_2H_2 sind zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt, nämlich die Naphthene und die Olefine oder

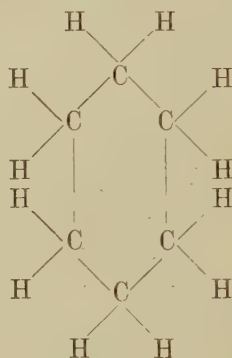
Äthylene; sie unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die Naphthene eine höhere Dichte haben, als die Olefine und daß die Naphthene durch den ringförmigen Aufbau ihrer C-Atome gesättigte Kohlenwasserstoffe darstellen, während die Olefine ungesättigt sind, weil durch ihre doppelte Bindung der C-Atome noch Valenzen für die Bindung von Wasserstoff frei werden können.

Der Unterschied im Bau der beiden Reihen kann durch das folgende Schaubild am einfachsten klar gemacht werden.

Olefin- (Äthylen)-Reihe


 C_6H_{12}
Hexylen

Naphthen-Reihe


 C_6H_{12}
Hexahydrobenzol

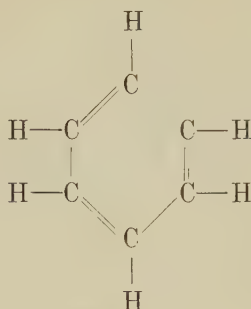
Die Olefine sind infolge ihres ungesättigten Charakters weniger beständig als die Naphtene und die Paraffine.

Die Glieder der Acetylen-Reihe mit der Reihenformel C_nH_{2n-2} , deren Anfangs- und zugleich einfachstes Glied das Acetylen C_2H_2 oder $H-C \equiv C-H$ ist, sind durch dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome ausgezeichnet; dadurch fällt die Bindung von vier Wasserstoffatomen aus und die Reihe erhält doppelt ungesättigten Charakter.

Die Wasserstoffatome lassen sich durch Metalle ersetzen; dadurch entstehen die Karbide, z. B. Kalziumkarbid.

Durch Zunahme der Anzahl doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindungen muß natürlich die Zahl der gebundenen Wasserstoffatome ständig abnehmen und es entstehen auf diese Weise die weiteren oben genannten Reihen mit den Reihenformeln C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} usw.

Ähnlich ringförmig gebaut, wie die Naphthene sind die Glieder der nach der Reihenformel C_nH_{2n-6} gebauten der Benzolreihe, bei denen aber die Hälfte der C-Atome doppelte Bindung aufweist, wie das folgende Schema ihres Anfangsgliedes Benzol C_6H_6 zeigt;



Die Glieder der Benzolreihe sind also ebenfalls ungesättigt und verhältnismäßig reaktionsfähig. Sie finden sich in geringen Mengen in fast allen Ölen; besonders reich sind die Öle von Borneo.

Ähnlich ringförmig gebaut sind die Terpene mit der Reihenformel $C_n H_{2n-4}$, die in kleinen Mengen besonders manchen nordamerikanischen Erdölen beigemengt sind.

Die wichtigsten Kohlenwasserstoffe in den natürlichen Öllagerstätten sind aber die der Paraffin- (Methan-)Reihe und die der Naphthenreihe, daneben noch die Benzolreihe.

Alle Kohlenwasserstoffe sind brennbar, d. h. sie sind im Stande, mit dem Sauerstoff der Luft sich unter Flammenerscheinung zu Kohlensäure und Wasser umzusetzen.

Wegen des Vorherrschens einer der beiden erstgenannten Reihen unterscheidet man gewöhnlich Paraffinöle und Naphthenöle.

Da die natürlichen Öle stets ein Gemenge von leicht- und schwerflüchtigen Komponenten in wechselnden Mengen darstellen, so kann man durch fraktionierte Destillation eine mehr oder weniger vollkommene Trennung der Hauptkomponenten erreichen; wie bereits gesagt, steigt der Siedepunkt mit dem Kohlenstoffgehalt, daher sind die am leichtesten flüchtigen Kohlenwasserstoffe am C-ärmsten, dagegen an H am reichsten und darum spezifisch am leichtesten (z. B. Benzin); der schwerflüchtige Rückstand (z. B. Asphalt) ist am reichsten an C und spezifisch am schwersten. Daher bezeichnet man die benzinreichen Öle als Leichtöle, die wenig flüchtigen, an Rückstand reichen Öle als Schweröle. Die Leichtöle bestehen vorwiegend aus Gliedern der Paraffinreihe, während diese letzteren meist in den Schwerölen sehr zurücktreten; der Rückstand der Schweröle besteht meist aus asphaltartigen Verbindungen. Man kann sie daher in vielen Fällen als Asphaltöle bezeichnen.

Die meisten Öle enthalten in geringen Mengen Sauerstoffverbindungen (Ölsäure), ferner geringe Mengen von H_2O , N, S und anorganische Beimengungen.

Methan oder Sumpfgas.

Neben den flüssigen Erdölen, die den wirtschaftlich bei weitem wichtigsten Teil der natürlichen Kohlenwasserstoffe ausmachen, tritt besonders häufig, und zwar häufiger als die Öle das Methan oder Sumpfgas auf; es bildet den Hauptteil aller Erdgase, die bei der Fäulnis organischer Substanz frei werden; andere gasförmige Glieder der Paraffinreihe nehmen meist nur einen geringen Anteil an der Zusammensetzung des Erdgases, ebenso wie CO_2 , H_2S und N.

Nach einer von L. Singer in „Petroleum“ 1916, Bd. 11, S. 759 referierten Arbeit von A. Burrell c. s. schwanken die Erdgasanalysen in weiten Grenzen:

CO_2	0%—30,4%
O_2	0%— 0,2%
N_2	97,6%— 0,7%
Paraffine	99,2%— 2,0%
davon Methan	6,6%—96,5%
Aethan	0%—91,6%

Besonders interessant ist das Vorkommen des Erdgases Helium in manchen Erdgasen; und zwar scheint es, daß in der Regel ein hoher Heliumgehalt gleichzeitig mit hohem Stickstoffgehalt auftritt; es sind Gehalte bis zu 2% Helium gefunden worden. Das Helium bleibt bei der Gewinnung nach Verflüssigung der übrigen Gase allein als Gas zurück.

Asphalt.

ist der Rückstand der Öle mit sog. Asphaltbasis. Seine Zusammensetzung schwankt sehr und eine feste Grenze gegen die Öle besteht nicht, es lassen sich alle Übergänge finden. Die an manchen Stellen der Erdoberfläche auftretenden Asphaltvorkommen sind entstanden aus den geeigneten Ölen durch Aufnahme von Luftsauerstoff; es handelt sich also meist um Sauerstoff-, gelegentlich auch um Schwefelverbindungen der Kohlenwasserstoffe ohne feste chemische Zusammensetzung.

Höfer unterschied zwei Abarten; braunschwarzen, knetbaren Asphalt und spröden, in Gängen auftretenden schwarzen Asphaltit.

Erdwachs oder Ozokerit

ist der feste Rückstand der Öle der Paraffinreihe und besteht im wesentlichen aus einem Gemisch fester Paraffine; es ist gelb, manchmal auch (bei den geringeren Arten) braun bis schwarz. Erdwachs ist im allgemeinen selten; die Vorkommen stehen stets im Zusammenhang mit schweren, sehr paraffinreichen Ölen und sind nach Blumer gerade darum so selten, weil die Paraffinöle nur selten genügend reich sind an den festen, höheren Gliedern der sie aufbauenden Kohlenwasserstoffreihen.

b) Entstehung des Erdöls.

Sokoloff¹⁾ nahm auf Grund des Auftretens von Kohlenwasserstoffen und von Graphit in Meteoriten an, daß die Bitumina sich im Anfang bei der Abkühlung der Erde gebildet hätten, daß sie im Urmagma eingeschlossen waren und aus diesem abgeschieden wurden.

Angeregt durch die Beobachtung, daß Öl und festes Paraffin in Eruptivgesteinen auftreten kann und daß Methan CH_4 in vulkanischen Emanationen auftritt, kam Mendeleef²⁾ 1877 zu seiner bekannten Theorie, in derer annahm, daß im Innern der Erde Eisenkarbide bestehen, die bei Zutritt von Wasser Kohlenwasserstoffe bilden. Ähnliche Vermutungen sind ja auch für die Bildung von Graphitlagerstätten in Anspruch genommen worden. Für das Vorhandensein von Metallkarbiden in der Erde ist aber bisher nirgends Beweise oder wenigstens Anzeichen gefunden worden. Dagegen haben alle neueren Untersuchungen solcher Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in Eruptiven und in ihrer Nähe gezeigt, daß diese Gesteine bituminöse Sedimente durchbrochen haben, aus denen offensichtlich der Bitumengehalt durch die Erwärmung beim Durchbruch der Eruptive durch die Sedimente ausdestilliert und in die erkalteten Teile des vulkanischen Gesteins eingewandert sind³⁾.

Häufig finden sich Bitumina auf Erzlagerstätten, bekannt ist namentlich Idrialit, der bei Idria mit Zinnober gemengt auftritt und der Napalit der Kalifornischen Zinnoberlagerstätten, ferner die geringen Vorkommen von Asphalt auf Klüften und Gängen. Fast immer treten solche — immer unbedeutenden — Ansammlungen in der Nähe bituminöser Sedimente auf und sind offenbar stets durch die erhöhte Temperatur bei der Bildung der Erzgänge oder durch tektonischen Druck aus den bituminösen Muttergesteinen ausdestilliert worden und befinden sich auf mindestens zweiter Lagerstätte.

Die Art des Auftretens der Bitumina in der Erdrinde spricht durchaus gegen die Annahme einer Abscheidung aus dem Magma in irgendwie gearteter Form. Fast stets treten die Ansammlungen von Kohlenwasserstoffen in ausgedehnten Sedimentgebieten auf, weit von Anzeichen vulkanischer Tätigkeit, so daß jeder Zusammenhang zwischen beiden ausgeschlossen ist. Infolgedessen ist auch schon ziemlich früh auf die organische Bildungsweise hingewiesen worden.

Ein Teil der Forscher nahm an, daß der Hauptteil des Erdöls durch die Zersetzung von Meerespflanzen oder von Süßwasser- oder von Landpflanzen unter besonderen Umständen gebildet sei, andere nahmen als wesentliches Ausgangsprodukt für die Bildung von Kohlenwasserstoffen Anhäufungen von Tierleichen an. Heute wissen wir, daß in der Mehrzahl der Fälle Pflanzen

¹⁾ N. V. Sokoloff, Bull. Soc. imp. hist. nat. Moskau. 1890, Bd. 3, S. 720.

²⁾ D. Mendeleef, Ber. D. Chem. Ges. 1877, Bd. 10, S. 229 ff.

³⁾ z. B. E. De Golyer, Econ. Geol. 1915, Bd. 10, S. 650—662.

J. A. Udden, Econ. Geol. 1915, Bd. 10, S. 582—585.

O. Stutzer, Zeitschr. D. Geol. Ges. 1923, M. S. 179.

und Tiere zusammen, aber in örtlich wechselndem Verhältnis als Urmaterial der Bitumina angesehen werden können, in Einzelfällen mag eines oder das andere überwiegen; dadurch ist die von Ort zu Ort wechselnde Zusammensetzung der Erdöle erklärlich.

Bereits Hoppe-Seyler¹⁾ und Tappeiner²⁾ zeigten, daß sich bei der Vergasung von Zellulose Methan neben freiem Wasserstoff und Kohlendioxyd bildet, sie vermuteten, daß das Methan vielleicht nicht der einzige sich bildende Kohlenwasserstoff sei und suchten dadurch den Ursprung des Petroleums zu erklären; andere nahmen Pflanzenharze als Ausgangsmaterial an. Witt³⁾ wies als erster darauf hin, daß niedere Pflanzen, wie Fadenalgen (bis 9% Fett) und andere Algen, wie die sog. Wasserblüte (*Microcystis flos aquae*) und Diatomeen usw. bei großer Anreicherung als Urmaterial des Erdöls auftreten können, und Stahl⁴⁾ glaubte, daß die massenhaften Ansammlungen von Diatomeen im schwarzen Schlamm kleiner salzreicher Randseen des Kaspischen Meeres als Lieferanten des Erdöls in Frage kommen könnten. Krämer und Spilker⁵⁾ kamen bei Untersuchung des Ahlbecker Sees bei Ludwigshof bei Stettin zu einer ähnlichen Vorstellung. Sie lösten die in den Poren der kieseligen Diatomeenschalen vorhandenen öligen Substanzen und erhielten ein paraffinartiges Produkt, das natürlich bei großer Anreicherung Erdöl liefern könnte. Auffallend ist aber, daß man in den ölführenden Horizonten verhältnismäßig selten die Diatomeen in großer Anzahl trifft, wie z. B. im Monterey-Ölschiefer Kaliforniens, der Riesensmengen von Diatomeen führt. Diese sind natürlich nicht die einzigen Ölbildner gewesen, sondern neben ihnen und wohl in der Hauptsache Verwesungsprodukte anderer Pflanzen und Tiere.

Andererseits sind in reinen Diatomeenlagern (Kieselguhr) bisher keine wesentlichen Ölmengen gefunden worden, obwohl sich in der Lüneburger Heide darin ein eiweißähnliches Gel fand, das Hahn⁶⁾ als Cornuit bezeichnete.

Potonié⁷⁾, der unter anderem auch den Ahlbecker See untersuchte, zeigte, daß in dem auch von Spilker und Krämer untersuchten Schlamm relativ wenig Diatomeen vorhanden seien. Er fand, daß in stagnierenden

¹⁾ F. Hoppe-Seyler, Ber. D. Chem. Ges. 1883, Bd. 10, S. 122.

²⁾ H. Tappeiner, ebenda S. 1734, 1740.

³⁾ O. Witt, Prometheus, 1894, S. 366.

⁴⁾ F. A. Stahl, Chem. Ztg. 1899, Bd. 23, S. 143; spätere ergänzende Arbeiten in Petroleum, London 1903, S. 989; Chem. Ztg. 1905, S. 665. In den letzten Arbeiten nimmt er tierische Stoffe als Ausgangsmaterial für die Erdöle an.

⁵⁾ G. Krämer u. A. Spilkas, Ber. D. Chem. Ges. 1899, Bd. 32, S. 2940; 1902, Bd. 85, S. 1212.

⁶⁾ F. V. v. Hahn, Koll. Zeitschr. 1925, Bd. 37, S. 300—303; Zentralbl. Min. 1925, A, Bd. 37, S. 353—356.

⁷⁾ H. Potonié, zuerst: Jahrb. Preuß. Geol. Land. 1903, Bd. 24, S. 405; 1904, Bd. 25, S. 342. Vgl. seine Zusammenfassung in: Entstehung der Steinkohle und die dort angegebene Literatur.

Gewässern sich ein Schlamm bildet, der vorwiegend aus organischen Resten besteht, die sich unter Luftabschluß in einem Fäulnisprozeß befinden (vgl. S. 481). Er nannte diesen Schlamm daher Faulschlamm (Sapropel) und charakterisierte ihn folgendermaßen (Entstehung der Steinkohle 1920): „Sapropel (Faulschlamm) entsteht durch Anhäufung abgestorbener echter Wasserorganismen und von Resten derselben, sofern es sich um brennbare Teile handelt. Die echten Wasserorganismen (Tiere sowohl wie Pflanzen) sind durch einen höheren Fett- und Proteingehalt ausgezeichnet, wodurch die Eigenart des Sapropels gegenüber dem Humus bedingt ist.“ Ganz besonders großen Anteil an der Bildung des Faulschlammes glaubte er den Planktonorganismen und gewissen Algenarten einräumen zu müssen. Von Potonié gesammelter Faulschlamm und Wasserblüte wurden von Engler untersucht und in beiden brennbare Gase, Fette, Teer usw. in wesentlichen Mengen nachgewiesen.

Die zahlreichen und eingehenden Untersuchungen Englers¹⁾ über die Bildung des Erdöls sind für die Deutung der natürlichen Vorkommen von der einschneidendsten Bedeutung gewesen.

Er bewies experimentell, daß alle pflanzlichen und tierischen Fette durch einfache Druckdestillation (20—25 Atm.) bei Anwendung von Temperaturen von 365—420° in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, die dem Erdöl sehr ähnlich sind, ohne daß ein Kohlenrückstand bleibt. Es zeigt sich, daß sich gesättigte Kohlenwasserstoffe bei niedriger Temperatur und geringem Druck bilden, ungesättigte dagegen, wie die Naphthene, bei hohem Druck und hoher Temperatur. Pflanzenöle (Rapsöl, Olivenöl), Fischtran, sowie tote Land- und Meerestieren konnten auf diese Weise in erdölähnliche Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Englers Destillationsprodukte waren zunächst sehr viel reicher an Stickstoffverbindungen als die natürlichen Öle und enthielten Kohlenoxyd. Seine weiteren Untersuchungen zeigten aber, daß die in den Tierleichen enthaltenen Stickstoffverbindungen im Verlaufe der Fäulnis schnell zersetzt werden, während das Fett zurückbleibt. Die Fäulnis bewirkt also zunächst den Zerfall der stickstoffhaltigen Substanzen; dabei entsteht freier Stickstoffammoniak und andere N-Verbindungen, die entweichen. Die Fette dagegen bleiben zurück, reichern sich also an und sind als Urmaterial des Erdöles anzusehen.

Im allgemeinen entweicht auf den natürlichen Lagerstätten nicht aller Stickstoff; fast jedes natürliche Öl enthält geringe Mengen davon.

Die von Engler bei der Umwandlung von Fett in Öl angewandten hohen Temperaturen werden in der Natur wahrscheinlich nie erreicht; eine gewisse, aber nicht große Temperaturerhöhung kann allerdings durch den Verlauf

¹⁾ C. Engler, Ber. D. Chem. Ges. 1888, Bd. 21, S. 1816; ebenda 1900, Bd. 33, S. 7; Chem. Industr. 1895; Entstehung des Erdöls, Fortschr. naturw. Forsch. Bd. 1, Berlin-Wien 1910; die Zusammenfassung in Engler-Höfer, Das Erdöl. Bd. 2, S. 101.

des Gärungsprozesses bedingt sein. Aber die in der Natur überall in großen Massen vorhandenen Fäulnisbakterien, die Engler bei seinen Versuchen natürlich vollkommen ausschließen mußte, veranlassen die Fäulniszersetzung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Außerdem stehen für die Umbildung von Fett in Öl in der Natur ungeheuer lange Zeiträume zur Verfügung, die man im Experiment häufig durch Steigerung von Druck und Temperatur zu ersetzen sucht. Der Druck, sowohl der tektonische wie der durch auflastende Sedimente entstandene, dem die natürlichen Ölvorkommen ausgesetzt sind, dürfte häufig allerdings ganz wesentlich größer gewesen sein, als in Englers Experiment.

Von manchen Autoren ist eine Einwirkung von Chloriden (Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid¹⁾ bei der Erdölbildung vermutet worden in der Weise, daß diese entweder eine Polymerisation der Kohlenwasserstoffe bewirken, oder so²⁾, daß die Salze die Verweseung der organischen Substanz verzögern und sie langsam in Öl überführen. Daß salzhaltigen Lösungen vielleicht eine derartige Rolle bei der Bildung von Öllagerstätten zukommt, darauf scheinen die fast auf jeder Öllagerstätte auftretenden Salzwässer hinzudeuten.

Zu erwähnen sind noch Versuche, die wohl zuerst D. Day³⁾ über Adsorption von Erdölen an gewisse Stoffe mit großer Oberflächenentwicklung unternommen hat. Insbesondere wurde Walkererde und getrockneter Ton zu den Versuchen verwendet. Es ergab sich, daß die spezifisch schwersten Anteile zuerst adsorbiert werden, daß die spezifisch leichtesten dagegen am leichtesten diffundieren und am weitesten wandern. Es kann auf diese Weise also eine Trennung bereits gebildeter Ölgemische eintreten in Fraktionen, die sich durch Dichte und Viskosität und infolgedessen auch durch ihre chemische Zusammensetzung unterscheiden. Ferner kann ein in einem Tonschlamm gebildetes Bitumen auf diese Weise, z. B. seine Paraffinöle abgeben und dadurch seinen Gehalt an Asphaltölen anreichern.

c) Die Bildung der Öllagerstätten.

Tierische und pflanzliche Substanz ist also imstande, unter bestimmten Vorbedingungen in Kohlenwasserstoffe von der Art der Erdöle überzugehen.

Die erste Vorbedingung ist die Anhäufung solcher Substanzen in großen Mengen auf relativ beschränktem Raum; in der Natur dürfte sie nicht allzu selten erfüllt sein. So können unter den Pflanzen namentlich manche Algen unter besonders günstigen Umständen sich innerhalb kurzer Zeit in außer-

¹⁾ Z. B. C. Ochsenius, Chem. Ztg. 1891, Bd. 15, S. 935; Zeitschr. D. Geol. Ges. 1881, Bd. 33, S. 510.; 1896, Bd. 48, S. 239.

F. Heusler, Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 288; 318.

²⁾ R. Zaloziecki, Chem. Ztg. 1891, Bd. 15, S. 1203. Ber. D. Chem. Ges. Bd. 18, S. 2234.

³⁾ D. Day, Congr. internat. pétrole. Paris 1900, S. 53.

Ferner z. B.: J. Gilpin u. Bransky, Amer. Chem. Journ. 1910, Bd. 44, S. 251. Gilpin u. P. Schneeberger, ebenda. 1913, Bd. 50, S. 59.

ordentlichem Maße vermehren, wie z. B. die bekannte Wasserblüte unserer Binnengewässer zeigt und ähnliche Erscheinungen treten zeitweilig auch in gewissen Meeresteilen auf. Als primäre Ölbildner kommen selbstverständlich nur solche Arten in Frage, die einen erheblichen primären Ölgehalt aufweisen. So enthält die Wasserblüte in der getrockneten Substanz 22% Fett nach Englers Untersuchungen. Eine Bildung aus höheren ligninhaltigen Pflanzen kommt nicht in Betracht, weil dieselben, wie wir sahen, im wesentlichen Kohle bilden. Massenhafte Ansammlungen von Leichen höherer Tiere, besonders Fische, die durch plötzlich ausbrechende Seuchen bedingt werden, sind zahlreich beobachtet worden. Aber im wesentlichen werden wahrscheinlich die großen Ansammlungen meist nicht durch höhere Tiere, sondern die Planktonlebewesen bedingt, die in ungeheuren Mengen im Meere und im Süßwasser leben.

Massenhafte Anhäufungen von Tierresten finden wir in allen geologischen Formation, manche Horizonte werden geradezu als organogene Gesteine bezeichnet; trotzdem aber finden wir in vielen von ihnen keine Spuren von Erdöl. Die in ihnen vorhanden gewesene organische Substanz hat sich völlig aufgelöst und zurückgeblieben sind nur die aus Kalk oder Kieselsäure, also aus anorganischem Material aufgebauten Reste. Für die Konservierung der Fette und die Bildung des Erdöles ist also außer der Ansammlung der Tier- und Pflanzenreste noch eine schnell abschließende Bedeckung der organischen Sedimente durch Schlamm und Überlagerung durch weitere Sedimente nötig. Welches Gestein gleichzeitig mit den organischen Resten sedimentiert wird, ist wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung; es kann sowohl Sand wie Kalk- oder Tonschlamm sein. Nach oben aber und auch möglichst nach dem Liegenden hin muß der Horizont ziemlich schnell durch tonige Sedimente abgeschlossen werden, um die entstehenden Bitumina vor dem Zerfall zu schützen.

Die Möglichkeit für solche schnelle Eindeckung und Abschließung von Anhäufungen organischer Reste ist selbstverständlich am günstigsten in der Nähe der Meeresküsten, im Bereich der Sedimentation der blauen terrigenen Tone gegeben. Blumer¹⁾ hebt hervor, daß die großen Ölfelder der Gegenwart in alten Flachseegebieten und meist in dem Bereich alter, heute verlandeter Golfe oder Binnenmeere entstanden sind. „So sind die galizischen und rumänischen Öllagerstätten zur Tertiärzeit im Schwarzen Meer entstanden, das damals noch den Außenfuß der Karpathen bespülte, so die Ölhazone von Apscheron und die übrigen kaspischen Lagerstätten zu gleicher Zeit im damals noch viel ausgedehnteren Kaspischen Meere, so die Öllagerstätten von Mesopotamien im damals noch viel weiter nordwärts reichenden Persischen Golf, wie diejenigen von Birma im einst größeren Meerbusen von Pegu. Alle die Ölvorkommen, die den Meerbusen von Mexiko umsäumen,

¹⁾ E. Blumer, Die Erdöllagerstätten, Stuttgart 1922, S. 308. Ferd. Enke.

sind in diesem selbst entstanden, als er noch etwa doppelt so groß war wie heute; die reichen Ölvorräte des großen kalifornischen Tales bildeten sich, als dort noch ein Meerbusen bestand, gleich dem heutigen Golf von Kalifornien. Selbst die weiten Ölregionen im Innern des nordamerikanischen Kontinentes liegen an Stelle uralter, an die Hudsonbay erinnernder, einstiger Binnenmeere.“ In allen diesen Gebieten herrschen Ton, Mergel und Ton-schiefer, entstanden aus blauem Kontinentalschlamm, als Sediment vor, während Sande oder Kalk meist nur untergeordnet eingelagert sind. In vielen Fällen sind die ölführenden Schichten ausgezeichnet durch außerordentlichen Fossilreichtum, in anderen Fällen fehlen Fossilien ganz oder fast ganz; in diesem Fall können Algen oder Weichtiere das Material geliefert haben, oder aber die kalkigen Organismenreste sind durch kohlen-saure Lösungen aufgelöst und fortgeführt worden.

Auffällig ist das fast ständige Zusammenvorkommen von Erdöl und Salzwasser. Im allgemeinen wird dieses Salzwasser zwanglos als fossiles Meerwasser erklärt, das mit den Urmaterialien des Erdöles zusammen in die Sedimente eingeschlossen wurden; auch die so häufigen marinen Fossilien in den ölführenden Schichten sprechen für diese Auffassung. Es unterscheidet sich aber meist dadurch von normalem Meerwasser, daß ihm die im Meerwasser vorhandenen Sulfate fehlen; das ist leicht erklärlich, denn die bei der Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffe wirken reduzierend auf ihre Umgebung; daher entstehen aus den Sulfaten Sulfide und das im Ton vorhandene Eisen wird in FeS_2 umgewandelt¹⁾, das z. T. die dunkle Farbe der tonigen Sedimente bedingen kann. Ferner liefern die Proteinstoffe der organischen Körper Schwefelwasserstoff, der sich mit dem vorhandenen Eisen der tonigen Sedimente unter den reduzierenden Bedingungen zu FeS_2 umsetzt; aus den entstandenen Sulfiden kann sich später neues H_2S bilden. In vielen Fällen findet sich auch Brom und Jod.

Der Salzgehalt des Salzwassers kann stark schwanken und kann unter Umständen sehr gering sein.

In manchen Ölgebieten finden sich sogar Salzlager, die mit dem Öl genetisch verknüpft erscheinen; so z. B. bei den nordhannoverschen Ölvorkommen, im Oberelsaß, in Rumänien, in Texas und Louisiana.

Andererseits gibt es in manchen Ölgebieten Salzwässer, die dem Meerwasser ganz unähnlich zusammengesetzt sind, die z. B. im wesentlichen aus Karbonaten bestehen können; solche Vorkommen sind schwer zu erklären; häufig werden sie als Reaktionsprodukte mit dem Nebengestein erklärt; man könnte aber auch daran denken, daß es sich hier um Wasser von abflußlosen Binnenseen handelt, deren wechselnde Zusammensetzung wir ja schon kennen gelernt haben²⁾.

¹⁾ Vgl. dazu B. Doss, N. Jahrb. Min. 1912, Bd. 33, S. 662.

²⁾ Vgl. dazu H. Höfer, Erdölstudien, Sitz. Ber. Ak. Wiss. Wien. Math.-nat. Kl.

d) Primäre Lagerstätten.

Häufig liegen die fossilen Bitumine noch auf ihrer primären Lagerstätte. Vielfach sind es schiefrig tonige Gesteine; wie z. B. die Posidonienschiefer des deutschen Lias, der permische Kupferschiefer, die schottischen Ölschiefer die dem Karbon angehören, der devonische Ohioschiefer in den östlichen Vereinigten Staaten. Auch bituminöse Kalksteine sind vielfach vorhanden.

In den meisten solcher Lagerstätten handelt es sich aber nicht um bereits fertige einfache Kohlenwasserstoffe, sondern gewissermaßen um Vorstufen, die sich erst beim Destillieren der Schiefer in Öle umwandeln.

Andere zweifellos primäre Lagerstätten bestehen aus sandigen Gesteinen wie der bekannte tertiäre Ölsand von Pechelbronn im Elsaß.

Sind bitumenführenden tonigen Sedimenten vorwiegend sandige Horizonte eingefügt, so kann durch die Volumenverringerung bei der Gesteinsverfestigung ein Teil des ursprünglich in dem lockeren Tonschlamm vorhandenen Bitumens in den poröseren Sand hineingepreßt werden, so daß hier eine Art primärer Wanderung von Öl und Gas zustandekommt¹⁾, die zu einer Anreicherung der Kohlenwasserstoffe in den porösen Schichten führen.

e) Sekundäre Lagerstätten.

Bekannt ist das Auftreten von Öl auf Klüften und Spalten in geeignetem Gestein (z. B. Kalksteinen), in denen es natürlich nicht entstanden sein kann; ebenso findet man, daß dort, wo solche Spalten poröse Sandsteine verqueren, das Öl in die Poren dieser Gesteine eindringt. Die Imprägnation kann unter Umständen so gleichmäßig werden, daß die Ansammlung scheinbar primär aussieht; meist aber handelt es sich um unregelmäßige Imprägnationen.

f) Ölwanderung.

Die meisten Öllagerstätten sind primäre Lagerstätten. Doch kommt es häufig innerhalb dieser Ölhorizonte zu sekundären Ölverschiebungen. Die erste Vorbedingung ist die Ansammlung von Öl, Gas und Wasser in den porenreichen sandigen Gesteinen und kluftigen Kalken der bituminösen Sedimentfolge. Da die Öle im wesentlichen flüssig sind, so müssen sie sich in porösen Gesteinen annähernd so verhalten wie Wasser; da aber beide nicht mit einander mischbar sind, und da das Öl leichter ist als Wasser, so tritt im Sand znnächst nach der Bildung des fertigen Öles eine Sonderung nach dem spezifischen Gewicht ein: Öl oben, Wasser unten.

Bleibt also die ölführende Schichtenfolge horizontal liegen, so muß in den Ölhorizonten das Öl als horizontale Schicht über dem Wasser lagern. An-

Bd. 111, Abt. 1; Engler-Höfer, Bd. 2, 1909, S. 28.

G. S. Rogers, U. S. Geol. Surv. Bull. 653, 1917.

R. O. Neal, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. 1919, S. 1.

Ch. Palmer, Econ. Geol. 1924, Bd. 19, S. 623.

¹⁾ E. Blumer, Erdöllagerstätten, Stuttgart 1922, S. 311.

reicherungen von Öl finden sich dann häufig nur an Dislokationen. Werden die Schichten aber gefaltet, so zieht sich das Öl in den Sätteln zusammen, es wandert nach den höchsten erreichbaren Teilen der Antiklinen, die Blümer als Scheitellager und Kuppeln bezeichnet. „Die meisten großen und reichen Öllagerstätten der Erde sind solche Kuppellager, die unter sonst gleichen Bedingungen um so bedeutender sind, je größer die Antiklinale, je größer also das ursprüngliche Sammelgebiet oder Nährgebiet des Öllagers ist.“

Wir sehen oben, daß die Anfangsglieder vieler kohlenwasserstoffreichen Öle, Gase sind; und das am häufigsten und im größten Maße gebildete Gas dieser Art ist das Anfangsglied der Paraffinreihe, das Methan; es bildet sich mit den flüssigen Ölen zugleich und kann bereits bei seiner Entstehung in den völlig dicht abgeschlossenen Öllagern einen sehr hohen Druck ausüben; dadurch wird seine Löslichkeit im Öl zwar wesentlich erhöht; aber bei gasreichen Lagern ist stets ein Überschuß an ungelöstem Gas vorhanden. In diesem Fall nimmt das unter hohem Druck stehende Gas zunächst die höchsten Teile der Antiklinen ein und das Öl sitzt im oberen Teil des Sattelschenkels, während weiter nach der Mulde hin das Wasser folgt. In solchem Falle trifft ein Bohrloch auf dem Satteltücken nur Gas, bringt aber kein Öl; das Öl dagegen kann nur dann unter natürlichem Druck zutage steigen, wenn der über ihm liegende Gashorizont nicht verletzt ist und einen genügenden Druck ausüben kann; fehlt das Gas, so muß das Öl meist gepumpt werden.

Die großen Unterschiede in der Zusammensetzung der natürlichen Erdöle ist zweifellos zum Teil durch die Natur der ölliefernden Urstoffe bedingt: an einem Ort handelte es sich vielleicht im wesentlichen um Pflanzen, an anderer Stelle lediglich um Ansammlungen von Tieren, wieder wo anders um Gemenge von beiden in wachsendem Anteil; andererseits haben Englers Versuche gezeigt, daß es durch Änderung der Versuchsanordnungen möglich ist, je nachdem vorwiegend Paraffinöle oder vorwiegend Naphthaöle zu erzielen; es muß also auch großenteils an den Umwandlungsbedingungen für die Urstoffe gelegen haben, welche Zusammensetzung die Öle an den einzelnen Punkten aufweisen. Es ist übrigens bekannt, daß nebeneinander gelegene Ölbrunnen bereits Öle etwas verschiedener Zusammensetzung liefern können.

Vom Silur an sind Ansammlungen von Kohlenwasserstoffen in allen Formationen an geeigneten Stellen bekannt. Da aber diese Kohlenwasserstoffe durch Zutritt von Luft und Wasser allmählich zerstört werden, ebenso wie die übrigen leicht zersetzlichen Gesteine (z. B. Salzlager), so ist es natürlich, daß die geologisch älteren Öllagerstätten leicht vernichtet werden, sobald sie durch tektonische Vorgänge und Erosion in den Bereich der Verwitterung geraten. Mehr als die Hälfte aller Öllagerstätten gehört daher dem Tertiär an, liegt also in Schichten, die den zerstörenden Einflüssen noch nicht so lange ausgesetzt gewesen sind als die alten.

Sechster Teil.

Chemie der Metamorphose.

Begriff der Metamorphose und Einteilung der verschiedenen Metamorphose-Arten.

Unter Metamorphose versteht man alle Umwandlungen in chemischer und struktureller Beziehung, die ein fertig gebildetes Gestein nachträglich, aber ohne vollständige Zerstörung des Gesteinskörpers, erleidet. Ihrem innersten Wesen nach ist jede Metamorphose eine Anpassung des Gesteins an Druck- und Temperaturverhältnisse und oft auch an eine chemische Umwelt, die von derjenigen, welche zur Zeit seiner Entstehung herrschte, wesentlich verschieden ist. Wenn man die Metamorphose in dieser Weise definiert, müßte man auch alle Verwitterungsvorgänge in den Begriff der Metamorphose einbeziehen, wie es auch L. Milch¹⁾ bei Besprechung der „Gesteinsumwandlung“ ganz folgerichtig getan hat, denn die Verwitterung ist die Anpassung des Gesteines an die physikalischen Bedingungen, welche an der Grenze von Lithosphäre und Atmosphäre herrschen (niedrige, schnell wechselnde Temperatur, minimaler Druck, schnelle Bewegung der Bergfeuchtigkeit, die immer wieder neu mit Kohlensäure und Sauerstoff gesättigt ist).

Die Vorgänge der Verwitterung sind aber von den übrigen Vorgängen im chemischen wie physikalischen Sinne so grundverschieden (schon deswegen, weil hier kolloidchemische Vorgänge eine überragende Rolle spielen) daß man die Verwitterung meist völlig getrennt von der Metamorphose behandelt, wie es auch in diesem vorliegenden Buch geschehen ist. Wenn man als Definition der Metamorphose ohne Einschränkung die Anpassung eines Gesteinskörpers an veränderte physikalisch-chemische Bedingungen aufstellt, könnte man auch die Erstarrung eines Eruptivmagmas als Metamorphose betrachten. Das ist natürlich nicht angängig, denn Metamorphose ist Gesteinsumwandlung, und ein Magma ist noch kein Gestein. Wir werden aber sehen, daß es in gewissen Fällen nicht ganz leicht ist, hier eine scharfe Grenze zu ziehen, denn wenn das Magma auch im wesentlichen schon erstarrt ist, so bleiben doch in ihm noch Restlösungen eingeschlossen, die auf

¹⁾ L. Milch, Die Umwandlung der Gesteine. Salomon, Grundzüge der Geologie S. 267—327.

die eben ausgeschiedenen Mineralien chemisch einwirken. Außerdem kann die Temperaturänderung, die zwischen der Erstarrung und der endgültigen Erkalting erfolgt, noch sehr wesentliche Umwandlungen im Gestein veranlassen. Man bezeichnet diese Umwandlungen als Autometamorphose der Eruptivgesteine.

Ein ganz ähnlicher Fall liegt auch bei den meisten Sedimenten vor, die in vielen Fällen als feiner Schlamm niedergeschlagen werden, oder die doch zwischen den gröberen Gemengteilen hochdisperse Zwischenmasse führen. Die Verfestigung solcher Sedimente zu einem Gestein bezeichnet man bekanntlich als Diagenese. Auch sie ist ein autometamorpher Vorgang, der nach der eigentlichen Gesteinsbildung, aber in Fortsetzung des natürlichen Ablaufs der Gesteinsbildung erfolgt. Weiterhin setzen dann in vielen Gesteinen ganz allmähliche Umsetzungen ein, die so langsam verlaufen, daß sie erst in geologischen Zeiträumen feststellbar sind. Diese natürliche Fortsetzung der Diagenese, das „Altern der Gesteine“, wollen wir ebenfalls noch zu den autometamorphen Vorgängen im weiteren Sinne rechnen. Wir finden sie nicht nur an Sedimenten, sondern auch häufig an gewissen chemisch wenig stabilen Eruptivgesteinen. Hierher gehört z. B. die Serpentinisierung der Olivine, die Entglasung glasreicher Gesteine, die Saussuritisierung kalkreicher Feldspäte in basischen Eruptivgesteinen u. a. m. Ein besonderer Name ist für diese Vorgänge noch nicht eingeführt. Man bezeichnet sie am besten als Diagenese der Eruptivgesteine.

Ganz anders und im wesentlichen viel intensiver sind die Umwandlungen allometamorphen Natur, die dann eintreten, wenn ein Gestein durch orogenetische Revolutionen verhältnismäßig plötzlich in ganz andere Umwelt gebracht wird, und sich hier einer anderen Temperatur oder einem anderen Druck oder, meistens beiden zugleich, anpassen muß. Dieselbe Änderung kann auch allmählich eintreten, wenn das Gestein im Laufe epigenetischer Evolution von immer neuen Schichten bedeckt wird und dadurch in eine größere geothermische Tiefenstufe und unter den Druck immer größerer auflastender Schichtmassen gerät. In der Petrographie der metamorphen Gesteine ist es von ausschlaggebender Bedeutung, ob der erhöhte Druck ein allseitig wirkender hydrostatischer ist oder ob er in einer Richtung besonders kräftig wirkt (Streß, Quetschung).

Dieser Unterschied ist im wesentlichen von großem Einfluß auf die Struktur und Textur des entstehenden metamorphen Gesteines, die zwar petrographisch von größter Bedeutung sind, hier aber nicht zur Diskussion stehen. Es sei z. B. besonders auf die zahlreichen wertvollen Arbeiten von B. Sander und W. Schmidt verwiesen. Doch sind, wie wir sehen werden, auch die chemischen Umsetzungen und die Mineralneubildungen etwas verschieden, je nachdem allseitiger Druck oder Streß das Gestein umgeformt hat.

Die meisten Metamorphosen werden durch Erhöhung des Druckes und der

Temperatur verursacht. Die dabei entstehenden Gesteine sind in der Regel so stabil, daß sie sich beim Nachlassen des Drucks und der Temperatur bis zum Beginn der Verwitterung nicht wieder verändern. Doch gibt es auch Umwandlungsvorgänge, die durch Erniedrigung von Druck und Temperatur verursacht werden, meist allerdings nur, wenn gleichzeitig eine Quetschung wesentliche strukturelle Umwandlungen im Gestein hervorbringt. Man bezeichnet solche Fälle als retrograde Metamorphose oder Diaphthorese.

Eine besonders häufige Ursache für das Eintreten der Metamorphose in einem Gestein ist der, daß in seiner Nähe ein Eruptivmagma aufquillt und die Temperatur, häufig auch in geringerem Maße den Druck, im umgebenden Nebengestein erhöht. Die dadurch verursachte Metamorphose bezeichnet man bekanntlich als Kontaktmetamorphose. In chemischer Hinsicht ist sie durchaus nicht bloß eine Umwandlung durch Druck- und Temperatur-Erhöhung. Meist gehen, wie wir im III. Abschnitt dieses Buches sahen, auch beträchtliche Exhalationen von dem erstarrenden Magma aus, die das Nebengestein durchtränken und starke Umwandlungen unter Stoffzufuhr in ihm hervorrufen. Im äußersten Kontaktbereich, in dem die Exhalationen des Magmas nur noch aus überhitzten Lösungen bestehen, sind die Umwandlungen hydrothormaler Natur, und meist nur an das unmittelbare Nebengestein von Spalten gebunden, im inneren Kontaktbereich treten chemisch außerordentlich wirksame überhitzte Lösungen und Gase auf, die ganze, für die Umwandlung besonders empfängliche Nebengesteinspartien ergreifen. Wir sprechen dann von pneumatolytischer Kontaktmetamorphose. Erfolgt die Intrusion eines sehr leichtflüchtigen Magmas in großen Tiefen und unter gleichzeitiger Faltung der umgebenden Schichten, dann kann das Magma selbst sein Nebengestein in kleinsten, oft bis ins mikroskopische gehenden Trümchen durchziehen und durchtränken. Es tritt eine Injektionsmetamorphose ein, durch die die verschiedensten Mischgesteine entstehen.

Auf Grund der vorstehenden Erwägungen kommen wir zu folgender, einer chemisch-physikalischen Besprechung der Metamorphose zugrunde zu legender Systematik:

A. Autometamorphe Vorgänge:

1. Autometamorphose erkaltender Eruptivgesteine,
2. Diagenese alternder Sedimente,
3. Diagenese alternder Eruptivgesteine.

B. Allometamorphe Vorgänge ohne Stoffzufuhr:

1. Wirkungen der Temperaturerhöhung (Thermometamorphose),
2. Wirkungen der Druckerhöhung;
 - a) allseitiger Druck (statische Druckmetamorphose),
 - b) einseitiger Druck (kinetische Druckmetamorphose, Dynamometamorphose),

3. Wirkung kombinierter Druck- und Temperaturerhöhung (Regional-metamorphose, kristalline Schieferbildung).
 4. Wirkung der Druck- und Temperatur-Erniedrigung (retrograde Metamorphose, Diaphthorese).
- C. Allometamorphe Vorgänge mit Stoffzufuhr.
1. Hydrothermale Metamorphose,
 2. Pneumatolytische Kontaktmetamorphose,
 3. Injektionsmetamorphose.

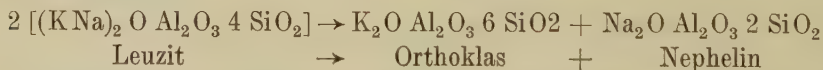
A. Autometamorphe Vorgänge.

1. Autometamorphose erkaltender Eruptivgesteine.

Welch enge Beziehungen zwischen der Erstarrung des Magmas und der Autometamorphose bestehen, und wie schwer es oft ist die Grenze zwischen den letzten Phasen der Erstarrung und den ersten Vorgängen der Autometamorphose zu ziehen, war schon am Ende des Abschnittes über die Chemie des Magmas (S. 127) erwähnt worden.

Die infolge der Erkaltung eintretenden Umsetzungen im Gestein sind natürlich nicht mit chemischen Änderungen im Großen verbunden. Als rein physikalische Vorgänge sind die echten Paramorphosen aufzufassen, z. B. der bei 620° vor sich gehende Zerfall der regulären Leuzitkristalle in ein Aggregat von rhombischen Kristallen und analoge Vorgänge bei anderen Mineralien.

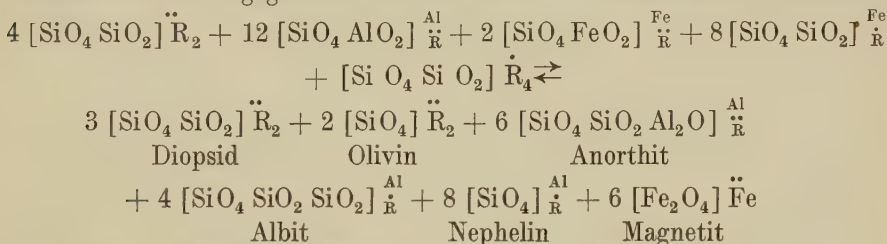
Chemische Vorgänge sind hingegen bereits die „Entmischungen“, wie die Bildung von Perthit und Anthipertit. Diese besteht aus dem Zerfall eines natronhaltigen Orthoklases in reinen Orthoklas mit meist mikroskopisch kleinen spindelförmigen Albiteinlagerungen, jene aus dem Zerfall eines kalihaltigen Natronfeldspates in Plagioklas mit kleinen Orthoklasinterpositionen (vgl. S. 118). Entmischung ist auch die Ausscheidung des Titangehaltes aus Biotiten in der Form von sagenitischem Rutil oder die Umwandlung des Leuzites der Tiefengesteine in ein Gemenge von Orthoklas und Nephelin nach der Formel:



Erdmannsdorfer beschreibt aus Alkalidiabasen des Kulm deutlich als solche erkennbare ursprüngliche Hornblende einsprenglinge, die in ein Gemenge von Albitkörnern, Titanitkristallen und Skelettkristallen einer neugebildeten dunkelbraunen, sehr frischen Hornblende umgewandelt sind. Offenbar hat sich hier eine an Natron und Titan sehr reiche Hornblende (oder ein entsprechend zusammengesetzter Augit) autometamorph entmischt. Das Gestein, in dem sich diese Hornblenden finden, zeigt allerdings starke kontaktpneumatolytische Umsetzungen, aber diese bestanden nicht in einer

Na-Zufuhr, sondern, wie das Vorkommen von Axinit zeigt, in einer Zufuhr von Ca und B.

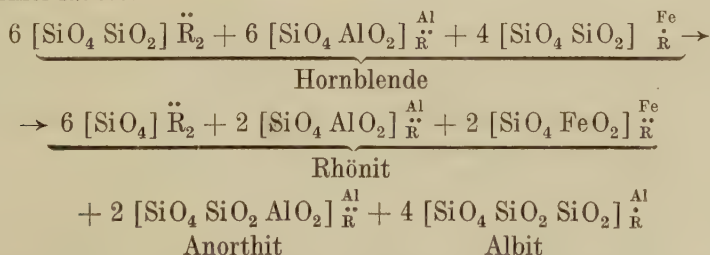
Zu den autometamorphen Prozessen müssen wir auch die Umsetzung der Hornblende rechnen, die in den Tiefengesteinen meist stabil, in den oberflächenahen Gesteinen instabil ist. Eingehender hat sich in neuester Zeit mit diesem Problem E. Lehmann¹⁾ beschäftigt, der diese Vorgänge noch zu den magmatischen Reaktionen rechnet. Er unterscheidet zwei Zerfallstypen der Hornblende (es handelt sich stets um barkevikitische Hornblende). Der eine findet unter Schmelzung der Hornblende statt und sein Produkt entspricht vollkommen dem Gestein Atlantit (vgl. S. 72), dessen chemische Bauschanalyse mit derjenigen der barkevikitischen Hornblende nahe übereinstimmt. Die Hornblende besteht aus einer isomorphen Mischung von 5 verschiedenen Molekülen (vgl. die linke Seite der Formel). Diese bilden beim Zerfall die auf der rechten Seite angegebenen und im Dünnschliff feststellbaren Mineralien.



Daß dieser Zerfall der Hornblende mit einer Schmelzung verbunden ist, zeigt sich an der regellosen Anordnung der Zerfallskomponenten.

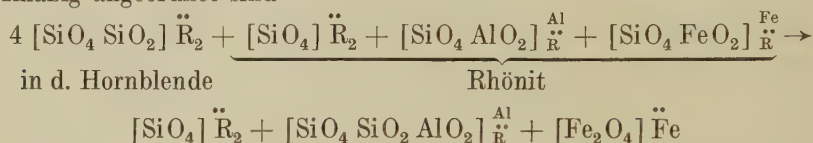
Die von Lehmann als zweite Art des Hornblendezerfalles bezeichnete Umsetzung führt im Gegensatz dazu zu kristallographisch in die Hornblende einorientierten Neubildungen. Vor allem entsteht das Mineral Rhönit, das in sich unter 60° schneidenden Systemen von Leistchen ausgeschieden wird, von denen eines parallel der Hornblendehauptachse läuft.

Die chemische Bedeutung dieser Umsetzung ist die Ausstoßung des Alkalipyroxenmoleküls als Albit, wobei auch etwas Anorthit entsteht und das aluminiumreiche Tschermak-Molekül sich an Menge reduziert aber neues Eisenmagnesiumsilikat vom Aufbau des Tschermak-Moleküles gebildet wird; die Formel lautet:

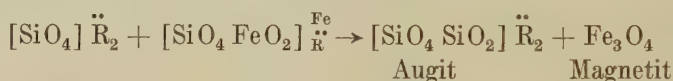


¹⁾ E. Lehmann, Über magmatische Reaktionen. N. Jb. f. Min. usw. Beil. Bd. 54, S. 177 ff.

Lehmann zeigt aber, daß der Zerfall weiter geht und der Rhönit seinerseits wieder in sekundären Olivin (Iddingsit), Anorthit und Magnetit zerfällt. Zuletzt entsteht also dieselbe Mineralassoziation, wie beim Zerfall erster Art, wobei aber die Mineralien, insbesondere die Iddingsitleitstchen gesetzmäßig angeordnet sind



Sehr oft findet auch eine Neubildung von Augit statt, teils dadurch, daß durch Abspaltung von Tschermakmolekülen in den Rhönit ein Überfluß von reinem Metasilikat frei wird, teils durch eine Umsetzung von Olivin und Eisen-Tschermak-Molekül zu einem an Fe freien Augit und Fe_3O_4 nach der Formel



Ein besonderes Gebiet der Autometamorphose sind die sog. synanthesischen Umwandlungen. Sie kommen dadurch zustande, daß zwei schon ausgeschiedene, an einander grenzende Mineralien in chemische Reaktion miteinander treten. Das bekannteste Beispiel solcher Reaktionen ist die Myrmekitbildung, die von F. Becke¹⁾ zuerst genau erforscht und richtig erklärt wurde. Sie besteht in der Bildung kleiner, warzenartiger Gebilde aus Plagioklassubstanz, die mit wurmförmigen Quarzstengelchen durchsetzt sind, an der Grenze von Orthoklas und Plagioklas.

Die Myrmekitbildung beruht auf einem Austausch der Kalibasis eines Orthoklases gegen die Kalknatronbasis eines angrenzenden Plagioklases. Da nun der Anorthitanteil des Plagioklases wesentlich weniger Kieselsäure enthält als der Orthoklas, so muß, wenn Orthoklas durch Plagioklassubstanz verdrängt wird, Kieselsäure frei werden und zwar um so mehr, je anorthitreicher der verdrängende Plagioklas ist. Eine solche Beziehung zwischen Menge des Quarzes und Anorthitgehalt des umgebenden Plagioklases konnte in der Tat festgestellt werden.

Eine andere, häufigere synanthesische Umsetzung ist die sog. Kelyphitbildung, die sich in gabbroiden Gesteinen an der Grenze zwischen Olivin, Biotit oder Erz und Plagioklas findet und aus einem feinradialen Gemenge von rhombischem Pyroxen innen und Aktinolith außen meist mit Granat- und Spinellkörnchen besteht. Der kieselsäurereichere Plagioklas gibt hier Kieselsäure an das kieselsäurearme Orthosilikat ab und verwandelt es in Metasilikat. Sein dabei freiwerdender Aluminiumgehalt wird zur Bildung hochaluminiumhaltiger Mineralien verbraucht.

¹⁾ F. Becke, Über Myrmekit. Mitt. Wiener Mineralog. Ges. 1908 S. 29.

Synanthetische Bildungen sind in gewissem Sinne auch die pleochroitischen Höfe, die sich um Zirkonkörnchen oder andere Mineralien mit Gehalt an radioaktiven Elementen zeigen. Sie bestehen in einer Farbumwandlung des umgebenden Minerals unter der Einwirkung der Strahlung des eingeschlossenen Mineralkörnchens.

Die pneumatolytische Autometamorphose ist eine Umwandlung der aus dem Schmelzfluß ausgeschiedenen, das Gestein bereits zu einem festen Ganzen zusammensetzenden Mineralien durch die zwischen diesen Mineralien noch vorhandenen, meist sehr gasreichen Magmenreste. Während also die bei porphyrischen Gesteinen als Resorption bezeichneten Vorgänge vor der „Hauptkristallisation“ als Einwirkung auf die Produkte der Erstkristallisation stattfanden, haben wir es hier mit Vorgängen zu tun, die sich nach der Hauptkristallisation, aber vor der Restkristallisation abspielen.

Hierher gehört z. B. die Umwandlung von Eläolith in Sodalith, die unter Addition von je einem Molekul Na Cl aus heißen Restlösungen zu je 3 Molekülen Nephelin (= Eläolith) vor sich geht. Eine Umgruppierung der Moleküle unter Zufuhr von OH ist die randliche Umwandlung von Barkevikit in Aegirin + Lepidomelan, die häufig zu beobachten ist.

Eine Addition von Fluor stellt die Umwandlung von Orthoklas in Topas dar. Ähnlich, wenn auch komplizierter, ist die Umsetzung von Feldspat oder Biotit in Turmalin unter Zufuhr von Bor. Die Bildung des Lithionglimmers, der ebenfalls sowohl aus Feldspat wie aus Biotit entstehen kann, ist mit einer Addition von Fluor und Bor neben Lithium verbunden. Bei allen 3 Prozessen findet eine wesentliche Entziehung von SiO_2 statt. Niggli¹⁾ stellt diese chemischen Vorgänge wie folgt zusammen:

Edukt.	Entziehung von	Zufuhr von	Produkt.
Orthoklas	34% SiO_2	6% B_2O_3 , etwas F.	Turmalin
Plagioklas	29% SiO_2	8% B_2O_3	„
Biotit	23% SiO_2	8% B_2O_3 , etwas F.	„
Orthoklas	53% SiO_2	7% F.	Topas
Plagioklas	43% SiO_2	9% F.	„
Biotit	29% SiO_2	6—7% F.	„
Orthoklas	32% SiO_2	3% Li, 3% F, etwas B_2O_3	Lithionit
Plagioklas	17% SiO_2	5% Li, 5% F.	„
Biotit	10% SiO_2	3% Li, 3% F, etwas B_2O_3	„

Autopneumatolytisch ist auch öfters die schon erwähnte Umwandlung von Leuzit in Orthoklas (und bei starkem Natrongehalt dieses Minerals daneben

¹⁾ Niggli, Die Gesteinsmetamorphose, 1. Teil S. 185.

in Nephelin oder Sodalith) aufzufassen, die wir an Auswürflinge des Vesuvs beobachten und die uns zeigt, daß Leuzit bei Gegenwart der üblichen magmatischen Exhalationen nicht beständig ist.

Sehr interessante, von Restlösungen umgewandelte Nephelinsyenitgesteine finden sich in den vulkanischen Bomben des Laacher Seegebiets, von wo sie durch R. Brauns¹⁾ studiert und beschrieben wurden. Auch W. Haardt²⁾ beschreibt solche Gesteine. Im wesentlichen erfolgten Umsetzungen von Nephelin in Feldspat (also Kieselsäurezufuhr) unter gleichzeitiger Bildung von Chlorid- und Sulfatsilikaten und verwandten Mineralien, Cancrinit, Noesean, Hauyn, Sulfatskapolithen und Sulfatkarbonatapatiten.

Autometamorphosen unter Einwirkung der eigenen, noch im Gestein eingeschlossenen Wasserdämpfe und nicht, wie man früher annahm, Verwitterungsprodukte sind auch meist die Zeolithe in den Mandelräumen vulkanischer Lavagesteine. Die Zeolithisierung beruht im wesentlichen auf der Bildung stark wasserhaltiger Alumosilikate aus den Alkali-Alumosilikaten alkalireicher Magmen. Aus Nephelin, Sodalith oder Natronpyroxen bilden sich Hydronephelin, Analzim, Natrolith und Thomsonit, Kalimineralien ergeben Skolezit, kalkhaltige vorwiegend Chabasit.

2. Diagenese der Sedimente.

Die diagenetischen Vorgänge werden in ihren ersten Stadien im wesentlichen von Gesetzen der „Kolloidchemie“ geregelt. Diese neue, in rascher Entwicklung begriffene Wissenschaft ist weniger ein Gebiet der Chemie im alten Sinne des Wortes, als ein solches der Molekularphysik, der sich die Chemie auch in ihren anderen Zweigen durch das Studium der Ionisationsvorgänge und des Feinbaues der Materie (Elektronenkunde) mehr und mehr nähert.

Der erste Schritt der Diagenese ist wohl stets die Verfestigung von Schlämmen, also hochdispersen festen Körpern mit wechselndem Wassergehalt, der bei lockerem Schlamm bis 79% steigen kann. Auch bei der Verfestigung von grobkörnigeren Sedimenten ist zumindest im ersten Stadium das Festwerden durch ein Erhärten des schlammigen Bindemittels gegeben. Unzweifelhaft ist die Verfestigung des Schlammes durch Wasserabgabe bedingt. Nur in seltenen Fällen wird diese allerdings in einem Eintrocknen bestehen etwa, wenn Schlammteile aus dem Bereich des Wassers, in dem sie sich absetzten, herausgehoben werden und mit der Atmosphäre in Berührung kommen. Viel häufiger ist eine Entwässerung unter Wasser. Sie bildet die natürliche Fortsetzung des Koagulationsprozesses, durch den in der Regel der Niederschlag, die eigentliche Sedimentation eingeleitet wird.

¹⁾ Brauns, Sitz.Ber. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. in Bonn, Jan. 1911.

²⁾ W. Haardt, Die vulkanischen Auswürflinge und Basalte vom Killer Kopf. Jb. K. Geol. L.-Anst. 1914, II, 177.

Die Ursache dieser fortschreitenden Entwässerung ist wohl meist bereits der gelinde Druck einiger Meter überlagernder Sedimente.

Als bald werden aber die kolloidchemischen Vorgänge im Schlamm auch durch Vorgänge der Lösung und Kristallisation (molekulardisperse Vorgänge) und durch chemische Reaktionen der dispersen Teilchen mit dem umgebenden Wasser und unter einander abgelöst. Diese Vorgänge treten ein, sobald die elektrischen Ladungen, die die Teilchen von der Koagulation her zunächst noch haben und die sozusagen jedes Dispersteilchen zu einer kleinen Welt für sich machten, im sedimentierten Schlamm ausgeglichen sind.

Die Geschwindigkeit derartiger Umsetzungen, und damit das frühere oder spätere Auftreten merklicher Wirkungen ist natürlich von der Wasserlöslichkeit des sedimentierten Körpers abhängig. Kalkschlamm wird sich z. B. schnell verfestigen, weil das in ihm enthaltene Wasser als bald nach Ausgleich der Koagulationsladungen in eine molekulare-disperse Lösung, wenn auch zunächst noch von geringer Ionenkonzentration übergeht. So findet eine außerordentlich feinkristalline Ausbildung des Kalkschlammes statt und die Kalkschicht kann sich als bald verfestigen. Sehr deutlich wird diese Verfestigung kalkiger Schlammsschichten z. B. in Schichtsystemen mit reichlichem Auftreten von Emersionserscheinungen, wie etwa im lothringischen Jura. Hier werden rein kalkige Schichten sehr schnell fest, und wenn dann der Meeresboden sich nur ein wenig hebt, ja wenn nur die Meeresströmungen sich verlegen, so daß an einer Stelle, wo bisher Sedimentation stattfand, der feine, eben erst abgesetzte Schlamm weggefegt werden kann, so wird die Oberfläche der vor geologisch ganz kurzer Zeit erst gebildeten Kalkschicht wieder bloßgelegt. Pholaden bohren ihre Kanäle in die Kalkdecke und alle im weggefügten Schlamm enthaltenen festen Körper (Fossilien, konkretionäre Knollen) usw. bleiben als „Lesedecke“ auf der Emersionsfläche liegen.

Durch welche Vorgänge die erste Verfestigung rein toniger Schlämme vor sich geht, ist noch wenig bekannt. Es ist nicht unmöglich, daß ein Übergang der kolloiddispersen Teilchen in wasserreiche Komplexmoleküle von Hydrosilikaten eintritt und durch kristallinische Anordnung dieser Hydrosilikate eine gewisse Verfestigung eintritt. Ist freie Kieselsäure im Schlamm enthalten, so findet durch deren Entwässerung und Auskristallisation als bald eine Verfestigung statt („Gai zegesteine“).

Sehr oft tritt auch eine Reaktion zwischen dem Wasser, dem Schlamm und dem im Schlamm verteilten körnigen Material ein. Der gewöhnlichste Fall dürfte eine spurenweise Lösung und Wiederabsatz des körnigen Anteiles sein. Dieser Vorgang ist vor allem bei der Diagenese von Radiolarienschlamm, zu Radiolarien führendem Quarzit oder Hornstein anzunehmen. Allerdings weist Klähn¹⁾ bei seiner Betrachtung über die Entstehung der Feuersteinbänder und Feuersteinknollen in der Schreibkreide mit Recht

¹⁾ H. Klähn, Senone Kreide mit und ohne Feuerstein. Neues Jahrb. 1925, S. 402.

darauf hin, daß man dann an den organogenen SiO_2 -Körperchen (im Feuerstein sind es Schwammnadeln) Korrosionserscheinung feststellen können müßte, die aber nach seiner Angabe fehlen. Er nimmt daher an, daß die Hauptmasse der SiO_2 auch hier aus gelöster Kieselsäure unmittelbar abgeschieden sei. Der hohe SiO_2 -Gehalt des Wassers begünstigte nun die Kieselsäure abscheidende Flora und Fauna, so daß in der aus Lösung ausgeschiedenen Kieselsäure viele kleine organogene Kieselsäure-Körperchen eingebettet liegen. Daß aber bei stärkerer, schon an die Metamorphose grenzender Diagenese Lösungsumsatz von organogenen SiO_2 -Sedimenten zu Hornsteinen und Quarziten unter Zerstörung der organogenen Teilchen eintreten kann, steht wohl außer allem Zweifel. Mit Bestimmtheit nimmt solche Vorgänge van Hise¹⁾ in seinem „Treatise on Metamorphism“ an, wo er sogar behauptet, daß Linsen von Kieselkalken durch Ansatz neuer Kieselsäure nach unten und oben in die nicht kieseligen Sedimente weiterwachsen können. Die wulstige Unterfläche und Oberfläche solcher harter kieseliger und auch kalkiger Bänke zwischen tonigen Sedimenten scheint seine Annahme zu bestätigen.

Derselbe Forscher nimmt an, eine Verfestigung psammitischen Materials könne auch dadurch stattfinden, daß die Geröllchen beim Lagern im stagnierenden Wasser durch Hydratation ihr Volumen vergrößern und dadurch aneinander backen können. Solche Vorgänge glaubt er vor allem der oft auffallend starken Verfestigung von polygenen Psammiten, insbesondere den Grauwacken zuschreiben zu dürfen.

Der wichtigste Prozeß bei fortschreitender Diagenese ist ohne Zweifel die „Sammelkristallisation“. Sie beruht auf einem Lösungs- und Wiederabsatzvorgang mit Auslese, feinkörniges Material bietet dem in den Poren des Gesteins vorhandenen Wasser eine größere Oberfläche und daher eine größere Lösungsfähigkeit. Kleine Körnchen werden daher durch derartige Prozesse langsam aufgezehrt, größere wachsen immer weiter und werden dadurch vor Wiederauflösung immer sicherer; so werden aus feinkörnigen Gesteinen immer grobkörnigere. Das Grobkörnigwerden von feingemahlenem Salz in feuchter Luft ist ein bekanntes Beispiel für die Sammelkristallisation. Sie geht um so langsamer vor sich, je schwerer löslich das Sedimentationsmaterial ist. (Quarzit wird langsamer körnig als Kalkstein,) und je größer die Lösungskraft des in den Poren enthaltenen Wassers ist. (In größeren geothermischen Tiefenstufen geht die Sammelkristallisation rascher vor sich.) Natürlich kann bei polygenem Sedimentationsmaterial auch eine auswählende Sammelkristallisation stattfinden, in dem z. B. ein ehemaliger Kalkschlamm schon deutlich feinkristallin geworden ist, wenn die in ihm eingebetteten Quarzgeröllchen noch keinerlei Wirkung von Lösung und Wiederabsatz zeigen.

¹⁾ van Hise, Treatise on Metamorphism. U. S. Geol. Surv. Monogr. 47.

Bisweilen wird auch eine Komponente, die in der Porenfeuchtigkeit gelöst ist, von dem Sedimentationsmaterial ausgefällt. Liegt z. B. zwischen kieseligen Schichten eine Kalkschicht, so wird etwas gelöste Kieselsäure in die Poren des Kalkschlammes (bei Kreide machen sie z. B. 41% des Gesteinsvolumens aus) eindringen. Sie wird hier alsbald ausgefällt und dadurch erhält das Wasser in den Poren des Kalkes einen geringeren osmotischen Partialdruck für H_2SiO_3 , die Diffusion der SiO_2 haltigen Lösung in den Kalk hinein wird stark angeregt, und es entsteht allmählich eine völlige Verkieselung des Kalkes, die zuletzt alle Poren dieses Gesteins verschließt und den Prozeß verlangsamt und zum Stillstand bringt. Auf ganz analoge Weise wie solche verkieselte Kalke entstehen auch aus Eisenkarbonat- oder Eisenoxyd-Niederschlägen die Eisenkiesel.

Ein besonderer Vorgang ist die Reaktion zweier Sedimentgemengteile mit einander. Er ist nur selten nachweisbar. Am häufigsten ist wohl die Reduktion des Eisenoxydgehaltes eines Sedimentes durch feinverteilten Kohlenstoff oder durch Kohlenwasserstoffe. Eine einfache Rechnung zeigt, daß ganz geringe Kohlenstoffmengen genügen, um einen sehr hohen Prozentsatz von rotem Fe_2O_3 oder gelbem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Sediment in schwarzem Magnetit, der meist in der Gesamtfarbe des Gesteins nur als ein blasses Grau hervortritt, umzuwandeln. $\frac{1}{4}\%$ C-Gehalt genügen, um 20% Fe_2O_3 -Gehalt im Gestein zu reduzieren. Die Reduktion erfolgt nach der Formel $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1\text{O}$, d. h. aus 480 Teilen Fe_2O_3 braucht man bloß 16 Teile O zu entziehen, um aus Hämatit Magnetit zu erzeugen, da 12 Teile C 32 Teile O zu CO_2 binden, genügen 6 Teile C, um 480 Teile Fe_2O_3 oder 1 Teil C, um 80 Teile Fe_2O_3 zu reduzieren. Wenn neben C noch etwas S vorhanden ist, wird der Eisenoxydgehalt meist zu dunklem, in feiner Verteilung blaugrau erscheinenden Eisensulfid reduziert.

Andere Wirkungen des Lösungsumsatzes bei der Diagenese sind die Bildungen von Sekretionen und Konkretionen. Beide sind stets ausgesprochen selektiver Natur. Nur gewisse Bestandteile des Gesteines werden gelöst und in Hohlräumen als Sekretion oder um erste Keime als Konkretion abgesetzt. Beispiele der Sekretion sind die meist farblosen (weißen) Kalzitadern in Marmoren oder die weißen Quarzadern in schwarzen oder farbigen Kieselsedimenten oder die Drusen von Kalzit, Quarz, Strontianit in den Hohlräumen der im Sediment eingeschlossenen Petrefakten (Ammonitenkammern usw.). Da die verwesenden Tierleiber in den Petrefakten oft Schwefel entbinden, so sammeln sich in solchen Ammonitenkammern gern solche Elemente an, die beständige Sulfide bilden, zumeist Eisen in Form von Pyrit, sobald Spuren von Blei im Sediment sind, aber auch gern Bleiglanz, bei Zinkgehalt, Zinkblende usw.

Unter den Konkretionen kann man vom chemischen Standpunkt solche mit und solche ohne Verdrängung des umgebenden Sedimentmaterials un-

terscheiden, vom kristallographischen Standpunkt solche mit knolliger und solche mit kristalliner Oberfläche. Konkretionsbildungen mit Kristallform ohne Verdrängung des Sediments sind z.B. die Kalzitkristallgruppen im Sandstein von Fontainebleau, in denen der Kalzit nur in den Poren des Sandsteins aber als einheitlicher Kristall sich ansiedelt. Konkretionäre Kristallbildungen, die sich durch metasomatische Verdrängung des Sedimentes Platz schaffen und nichts oder nur wenig von dem Sediment umschließen, sind z. B. die schönen, allseitig ausgebildeten Quarzkristalle, die wir in manchen kalkigen und tonigen Sedimenten finden. Sie leiten hinüber zu den als porphyroblastisch bezeichneten Kristallen vieler stärker metamorphosierter Gesteinsarten. Hier kann man nicht selten beobachten, daß diese Porphyroblasten auf Kosten eines Gemengteiles wachsen, ein anderes aber nicht verdrängen, sondern umschließen. Man denke an die noch nach der ursprünglichen Strukturebene angeordneten Quarzeinschlüsse in vielen porphyroblastischen Glimmer- oder Granatkristallen metamorpher Schiefer.

Die knolligen Konkretionen zeigen oft, aber nicht immer an ihrer Oberfläche Kristallendigungen und in ihrem Innern konzentrisch strahligen Bau. Auch sie umschließen bald die gesamte Sedimentmasse, in deren Poren sie gewachsen sind oder doch Teile derselben, oder sie haben sich durch Metasomatose und mechanische Verdrängung der Umgebung Raum geschaffen. Die zuerst genannten Einschlußreste sind natürlich meist nach der Schichtung des umgebenden Gesteins in Ebenen (im Querschnitt perlschnurartig) angeordnet. Die Schichtung des umgebenden Gesteins zeigt sich aber oft auch an der Oberfläche der Konkretionen. Da in gewissen porösen oder leichter zu verdrängenden Schichten der Konkretionsprozeß schneller geht und dem in anderen Schichten voraneilt, so entstehen auf der Oberfläche der Konkretion Hervorragungen von wulstiger oder auch zart rippenförmiger Gestalt.

Alle konkretionären Bildungen haben ihre Ursache darin, daß das Porenwasser sich mit dem konkretionierenden Bestandteil stark übersättigt. Wo nun ein Keim für die Wiederauskristallisation vorhanden ist, wird diese Übersättigung aufgehoben, der osmotische Partialdruck für diesen Stoff fñgs um den Keim verringert und eine kräftige Diffusion der Moleküle aus der übersättigten Lösung gegen die wachsende Konkretion hin ausgelöst.

3. Diagenese alternder Eruptivgesteine.

Auch Eruptivgesteine bleiben i. A. nicht durch geologisch sehr lange Zeiträume so erhalten, wie sie zuerst gebildet wurden. Zwar werden sie durch die im ersten Teil dieses Abschnittes (S. 518) geschilderten Vorgänge der Autometamorphose während der Erkaltung schon ein gewisses chemisches Gleichgewicht mit ihrer Umgebung erhalten haben, aber mit dem Eindringen neutraler bzw. mit dem Nebengestein der Eruptivmasse im Gleichgewicht

stehenden Wasser (normale Bergfeuchtigkeit) wird doch Gelegenheit zu weiteren Umsetzungen gegeben, Umsetzungen, die entsprechend dem meist sehr geringen Porenvolumen der Eruptivgesteine und entsprechend der geringen chemischen Energie der Bergfeuchtigkeit (verglichen mit den magmatischen Restlösungen), nur ganz allmählich vor sich gehen. Es sind dies die erst im Laufe langer Zeiten in längst erkaltetem Eruptivgestein auftretenden Prozesse, die, obwohl sie meist mit Hydratation verbunden sind, nicht als Verwitterung bezeichnet werden können, da sie auch oder noch in großen Tiefen abseits der Atmosphäre auftreten.

Sie umfassen jene noch wenig erforschten und in scharfen Definitionen schwer faßbaren Umwandlungen, durch welche Effusivgesteine von jugendlichem Habitus in solche von altem Habitus umgesetzt werden, durch welche sich Porphyre von Lipariten, Melaphyre von Basalten usw. unterscheiden.

Das wesentlichste dabei scheinen Wasseraufnahme und hydrolytische Spaltungen der Silikate zu sein. Vor allem die Gesteinsgläser werden von ihnen betroffen. Sie gehen unter Wasseraufnahme in Pechsteine und weiterhin unter Entglasung und Wasserverlust in felsitische Massen über, wie R. Beck¹⁾ im Gegensatz zu O. Stutzer²⁾ annimmt; die Entglasung wird begünstigt durch Basizität des Glases durch innere Spannung, Druck auflastender Schichten, Feuchtigkeit und gegebenenfalls auch durch Erwärmung.

Hierher gehört auch die Serpentinisierung durch die Olivin in Serpentin nach der Formel $2 \text{Mg}_2 \text{SiO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_3\text{H}_2 (\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Ferner gehört hierher die als Saussuritisierung bezeichnete Umwandlung von anorthitreichem Plagioklas in einen vom kleinen Zoisitsäulchen und Epidotkörnchen durchspickten reinen Albit, wobei meist Spuren von Eisensilikat nach Art synanthetischer Umsetzung aus den umgebenden Eisenmagnesiasilikaten in den Raum des ehemaligen Plagioklases hineinwandern. Diese Einwanderung verursacht die Bildung schwach eisenhaltiger Epidotkörnchen und damit die grünlich weiße Färbung, die für die Feldspäte der saussuritisierten Dolerite bzw. Diabase so bezeichnend ist.

Auch die in alten Eruptivgesteinen meist völlige Trübung der Orthoklase, die in jungen oft noch adularartig sind, ist hierher zu rechnen.

Weitere Alterungsvorgänge sind: Die mit der Saussuritisierung meist gemeinsam auftretende Leukoxenbildung aus Ilmenit, bei der geringe Mengen von CaO , die wohl meist nur aus dem Anorthitgehalt der Plagioklase stammen, mit dem TiO_2 -Gehalt des Ilmenites zu Ca TiO_3 (Titanit) in feinsten Verteilung umgesetzt werden. Ein Alterungsprozeß, der allerdings meist schon ziemlich bald einsetzt, ist die Hydrierung des Leuzites zu Analzim. Neph-

¹⁾ R. Beck, Über einen Graniteinschluß im Pechstein . . . und über Entwässerungsvorgänge in diesem Gestein. Mon. Ber. D. Geol. Ges. 1914. S. 244.

²⁾ O. Stutzer, Über die genetischen Beziehungen zwischen Pechstein und Porphyry der Meißner Gegend. Mon. Ber. D. Geol. Ges. 1910, S. 205.

lin wird im bekannten Liebeneritporphyr des Fassatales zu Liebenerit, Cordierit in Eruptiv- oder Kontaktgesteinen wird zu Pinit. Granat wird zu Hydrosilikat umgesetzt, und zwar komplexer Granat meist zu Chlorit, reiner Grossular oder Melanit zu Epidot, Almandin bisweilen zu Hornblende, Melanit bisweilen unter Entziehung von Calcium und Kieselsäure in der Form von CalciumHydrosilikat zu Magnetit.

B. Allometamorphe Vorgänge ohne Stoffzufuhr.

1. Thermometamorphose.

Eine reine Thermometamorphose ohne jede Druckwirkung und ohne jede Stoffzufuhr dürfte in der Natur nur selten und nur in geringen Ausmaßen vorkommen. In ihrer reinsten Form finden wir sie am Kontakt effusiver Eruptivgesteine. Es findet hier meist eine Austreibung des in den Gesteinsporen enthaltenen Wassers und eine beginnende geringe Schmelzung der feinkörnigsten Partikel der am leichtest schmelzbaren Gemengteile statt, durch die ein festes Zusammensintern des erhitzten Gesteines bewirkt wird.

Es ist außerordentlich bezeichnend, daß fast alle Produkte dieser kautischen Kontaktmetamorphose, wie man sie wohl benannt hat, gewissen technisch hergestellten Kunstprodukten gleichen. Die am Basaltkontakt gefrittetten Tonmassen sehen oft unseren Ziegelsteinen auffallend ähnlich, der aus Kaolinpartikeln entstehende Basaltjaspis hat äußerlich und in seiner Mikrostruktur große Ähnlichkeit mit Porzellan. Kohlenflöze werden am Kontakt mit Basalt (Meißner bei Kassel) oder Porphyr (Altwasser bei Waldenburg) zu echtem natürlichen Koks verwandelt usf. Kalksteine werden nur ausnahmsweise nach Art der technischen Kalkbrennerei durch die Hitzewirkung von Effusivgesteinen ihres Kohlensäuregehaltes beraubt und in Ätzkalk übergeführt. Wenigstens kann man dies nur in seltenen Fällen nachweisen, denn der Ätzkalk ist ein chemisch so stark aktiver Stoff, daß er sich, wo er entsteht, nur kurze Zeit halten kann. Entweder reißt er die in den Dämpfen des Eruptivgesteines stets in geringen Mengen gelöste Kieselsäure an sich und bildet mit ihr Kalksilikate (in den meisten Fällen Wollastonit), ein Vorgang, der bereits zur Metamorphose mit Stoffzufuhr gehört, oder er vereinigt sich alsbald wieder mit der in der Nähe der Erdoberfläche niemals fehlenden Kohlensäure zu neuem, meist grobkristallinem Kalziumkarbonat, oder endlich, er geht mit dem erhitzten Grundwasser und Porenwasser als gelöster Bestandteil fort.

Ist die Wärmezufuhr aus dem Magma sehr groß, z. B. in Einschlüssen des Nebengesteins, die mitten im Schmelzfluß liegen, so entstehen umfänglichere Schmelzungen. Nicht selten wird der ganze Einschluß zu Glas geschmolzen, wie es z. B. kleinere Brocken von Sandstein im Basalt des Ascherhübels bei

¹⁾ A. Sauer, Der Basalt des Ascherhübels. Erl. z. Geol. Spezialkarte d. Kgr. Sachsen. Sekt. Tharand (81) Aufl., 1891, S. 80.

Tharandt zeigen. Dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn im Sandstein außer Quarzsand noch alkalihaltige Silikate (Glimmerblättchen, Feldspatpartikelchen) enthalten sind. Bei der Erkaltung scheiden sich in solchem Glas nicht selten Sillimanitnadelchen aus, weil in dem Glas auch Aluminiumsilikat aus dem Feldspat oder Glimmer gelöst wurde. Größere Sandsteinblöcke werden nur durch randliches Anschmelzen der Quarzkkörner zu festen glasdurchtränkten Massen versintert. Bei der Erkaltung zerfallen solche Blöcke oft nach Art des Basalts in Säulen, die aber meist nur fingerdick oder wenig stärker sind und oft eine nach der Mitte des Blocks zusammenlaufende konzentrische Anordnung zeigen.

Reine Quarzbrocken in basischen Eruptivgesteinen werden meist von einer „Reaktionsrinde“ umgeben, mit feinen Augitkristallen, die mit ihren freien Enden in den Quarz (wahrscheinlich soweit er zu Glas geschmolzen war) hineinwuchern. Wenn Gneiß in Basaltmagma eingeschlossen werden, so schmilzt in ihnen oft nur der Biotit als das am leichtesten schmelzbare Mineral. Der Gneißeschluß behält dann für das unbewaffnete Auge ungefähr sein gewöhnliches Aussehen, erweist sich aber u. d. M. als ein flaseriges Gemenge von Quarz, Feldspat und braunem Glas.

Die Thermometamorphose an Tiefengesteinen ist stets wesentlich anders als die in der Technik durch „Brennen“ von Rohmaterialien hervorgebrachte Veränderung. Es hat dies seine Ursache darin, daß zwar keine Druckmetamorphose in dem Sinne vorliegt, daß das Gefüge des Gesteines unter der Last überlagernder Schichten verändert wird, daß aber doch das Porenwasser im Gestein bei mehreren hundert Metern Tiefe unter beträchtlichem hydrostatischem Druck steht. Das Wasser im Gestein wird also überhitzt und bewirkt sehr beträchtliche Umkristallisationen in dem von ihm durchfeuchteten Gestein. Übrigens ist die Durchfeuchtung bei höherer Temperatur schon deshalb sehr viel intensiver, weil die Viskosität des Wassers mit steigender Temperatur schnell abnimmt und z. B. bei 90° nur noch $\frac{1}{5}$ derjenigen bei 4° ist.

Die Abhängigkeit des Grades der Neukristallisation im Kontaktgestein von der Temperatur zeigt sich recht schön an den durch Baumgärtel¹⁾ beschriebenen „eruptiven Quarzgängen“ von Theuma im Vogtlande. Die neugebildeten Cordieritsäulchen in diesem Schiefer sind in der Nachbarschaft der Quarzgänge wesentlich größer als abseits von den Gängen. Die Folgerung, die Baumgärtel daraus zieht, daß die Quarzgänge aus einem SiO₂-Magma auskristallisiert sein müßten, ist allerdings nicht ganz schlüssig, denn höhere Temperatur und höherer Dampfdruck im Gestein könnten auch dann eintreten, wenn in den jetzt am Quarz erfüllten Spalten überhitzte Restlösungen zirkulierten. Vogt bezeichnet übrigens solche örtliche Steige-

¹⁾ E. Baumgärtel, Eruptive Quarzgänge in der Umgebung des vogtländischen west-erzgebirgischen Granitmassivs. Zschr. D. Geol. Ges. 1911, S. 101.

rung in der Korngröße der Kontaktprodukte als potenzierte Kontaktmetamorphose.

Besonders klar hat das innerste Wesen thermischer Kontaktmetamorphose L. Milch¹⁾, fußend auf der klassischen Forschung V. M. Goldschmidts²⁾ im Kristianiagebiet, dargestellt. Durch die Temperaturerhöhung wird das chemische Gleichgewicht des durchbrochenen Gesteins gestört, aber in dem geringen Gehalt an Porenwasser ist zu jedem Zeitpunkt nur ein sehr geringer Teil des Gesteines in Lösung und somit in reaktionsfähigem Zustand. Diese Lösung steht indessen mit den festen Körpern (Bodenkörpern) jederzeit in innigster Berührung. Die neugebildeten „Kontaktmineralien“ stehen bei der gegebenen Temperatur mit der Lösung im Gleichgewicht, die ursprünglich im Gestein vorhandenen hingegen nicht, so werden diese aufgezehrt und die dadurch erzeugte Übersättigung läßt jene wachsen. Im innersten Kontakthof ist infolge der hohen Temperatur das Ungleichgewicht zwischen Lösung und allen Mineralien sehr groß, der Prozeß der Zersetzung der alten und Auskristallisation der neuen Mineralien verläuft schnell und kommt, ehe das Eruptivgestein erkaltet ist, zu völligem Ablauf. Im äußeren Kontakthof finden wir eben noch die ersten Spuren der Umkristallisationsvorgänge. Bezeichnend ist es, daß im Kontakthof von Effusivgesteinen vielfach Mineralien von labilem chemischem Gleichgewicht vorkommen.

Da die Wirkung des Eruptivgesteines wesentlich in einer Erwärmung des Nebengesteines besteht, so werden nach dem Temperatugesetz von van t'Hoff und Le Chatelier nur solche Reaktionen eintreten, die unter Wärmeabsorption (mit negativer Wärmetönung) verlaufen.

Für die mineralogische Zusammensetzung der entstehenden Kontaktprodukte stellt Goldschmidt l. c. „Die mineralogische Phasenregel“ auf, nämlich, daß die maximale Anzahl der festen Mineralien, die gleichzeitig neben einander existieren können, gleich ist der Anzahl der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind (wenn man von der singulären Temperatur der Umwandlungspunkte absieht). Aus den 5 Komponenten CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 können z. B. höchstens je fünf Mineralien stabil neben einander existieren.

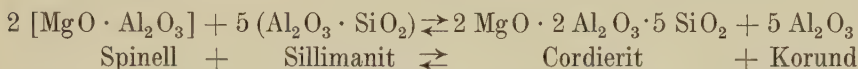
Vor allzu scharfer Anwendung dieses Gesetzes hat neuerdings N. L. Bowen³⁾ gewarnt, indem er darauf hinwies, daß der singuläre Punkt in der Natur stets ein nicht unbeträchtliches Intervall sei, besonders wenn Dop-

¹⁾ L. Milch, Die Umwandlung der Gesteine in Salomon: Grundzüge der Geologie, S. 267—327.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Videnskabselskapets Skrifter I, Math. Nat. Kl. 1911, Nr. 10.

³⁾ N. L. Bowen, The mineralogical Phase Rule. Journ. Wash. Acad. Sciences, Vol. 15, No. 13.

pelsalze in Frage kommen. Wenn also zum Beispiel theoretisch nach der Gleichung:



stets nur 3 der genannten Mineralien auftreten können, so werden doch in einem nicht unbeträchtlichen, in der Natur oft vorliegenden Temperaturintervall alle 4 Mineralien zugleich entstehen können, sobald man berücksichtigt, daß Spinell meist $(\text{MgFe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und Cordierit meist $2 (\text{MgFe})\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ist.

Die Mineralbildung bei der Kontaktmetamorphose ist natürlich in allererster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials („Eduktes“) abhängig. Die Temperatur, bis zu der das Gestein erhitzt wird, ist, wie schon angedeutet wurde, mehr für die Intensität als für die Qualität der Mineralneubildung wichtig. Die Schmelztemperaturen der Eruptivgesteine liegen auch alle nicht allzu weit von einander entfernt, etwa 900—1300°, und gerade in diesem Intervall ist die Beständigkeit vieler Silikate ungefähr gleichbleibend.

Goldschmidt hat (l. c.) eine Reihe der verschiedenen Kontaktprodukte im Kristianiagebiet mit zunehmendem Kalkgehalt des Eduktes aufgestellt und den einzelnen Produkten Namen beigelegt:

1. Andalusit-Cordierit-Hornfels,
2. Plagioklas-Andalusit-Cordierit-Hornfels,
3. Plagioklas-Cordierit-Hornfels,
4. Plagioklas-Hypersthen-Cordierit-Hornfels,
5. Plagioklas-Hypersthen-Hornfels,
6. Plagioklas-Diopsid-Hypersthen-Hornfels,
7. Plagioklas-Diopsid-Hornfels,
8. Grossular-Plagioklas-Diopsid-Hornfels,
9. Grossular-Diopsid-Hornfels,
10. Grossular-Wollastonit-Diopsid-Hornfels.

Die chemische Zusammensetzung dieser Produkte geht im wesentlichen aus den Namen hervor, doch ist zu erwähnen, daß in Klasse 1—6 fast stets Biotit als ein sehr wichtiger, oft überwiegender Gemengteil hinzukommt, und daß auch Klasse 1 nicht frei von Feldspat ist, aber infolge der Kalkfreiheit des Eduktes nur Albit oder bei hohem Kaligehalt Muskovit oder Orthoklas führt. Geringerer Kaligehalt geht in den Biotit.

Bemerkt sei ferner, daß Andalusit und Cordierit nur sehr selten eines ohne das andere vorkommen. Anorthit fehlt nur in Kl. 1 sowie in Kl. 9 u. 10. Phosphorsäuregehalt nimmt stets die Form von Apatit an, Titansäure wird nur in den kalkfreien Gesteinen der Klasse 1 als Rutil ausgeschieden, sonst

geht sie stets in Titanit ein. Niggli¹⁾ schildert sehr genau die einzelnen Klassen der Kontaktprodukte und gliedert sie nach dem Ausgangsmaterial:

Tonige Sedimente, in erster Linie also Tonschiefer und Phyllite gehen in meist kompakte, in seltenen Fällen auch schiefrige Hornfelse über. Die gewöhnlichsten Gemengteile solcher Hornfelse sind Quarz und lebhaft brauner, seltener grüner Biotit in kleinen, kreuz und quer liegenden, allseitig ausgebildeten Kristallen oder runden scheibchenförmigen Mikrolithen (Glimmerhornfels). Außerordentlich häufig ist die Bildung von porphyroblastischen skeletthaft entwickelten Andalusitindividuen und unvollkommen entwickelten Individuen von Cordierit (Andalusit- und Cordierithornfelse). Bei beträchtlichem Eisengehalt des Eduktes findet man Myriaden von kleinsten Magnetitoktaedern, im Quarz eingeschlossen. Kohlenstoffgehalt des Ursprungsmaterials macht sich durch Schwärme graphitischer Blättchen kenntlich, die besonders gern im Cordierit eingeschlossen liegen. Sillimanitnadelchen treten im Quarz bei hochgradiger Metamorphose und in besonders tonereichen Sedimenten auf. Etwas schwächere Kontaktwirkung zeigt die Bildung von Granathornfels an. Ist mehr Tonerde vorhanden als durch den Kieselsäuregehalt gebunden werden kann, so bildet sich Spinell, wenn Erdalkalien zur Verfügung stehen. In seltenen Fällen, bei der Metamorphose von Gesteinen mit hohem Überschuß von Al_2O_3 (also $\pm$ lateritischem bzw. bauxitischem Edukt) findet man auch Korund. Reichliche Beteiligung von saurem Feldspat (Oligoklasalbit und Orthoklas) weist auf einen in reinen Sedimenten nicht sehr häufigen Alkaligehalt hin. Soweit dieser aus Kali besteht, dürfte er im Sediment adsorbiert gewesen sein. Solche geringe Kaligehalte werden indessen meist restlos vom Biotit aufgenommen. Starke Beteiligung von Feldspat im Hornfels legt immer den Verdacht einer Alkalizufuhr aus dem benachbarten Eruptivgestein nahe.

Mehr abseits vom Intrusivgestein ist die Mineralbildung wesentlich geringer. Cordierit, Andalusit, Granat sind noch klein und in der Schiefermasse versteckt. Besonders bezeichnend ist die Bildung von Stauroolith sowie das Vorhandensein tausender feiner Rutilnadelchen („Tonschiefernadelchen“), deren Titangehalt vor der Metamorphose im Schiefer fein verteilt war, im Hornfels aber meist in den Biotit wieder aufgenommen ist. Die Neubildung feinsten Glimmerblättchen in paralleler, nach dem Druck geregelter Stellung ist beträchtlich, in feinschiefrigem Gestein treten die unvollkommenen porphyroblastischen Mineralneubildungen als kleine Knötchen hervor („Knotenglimmerschiefer“²⁾).

In den äußersten Zonen des Kontakthofes sind die Tonschiefer nur durch

¹⁾ P. Niggli, Die Gesteinsmetamorphose, I, Allgem. Teil, S. 237—266.

²⁾ vgl. H. Rosenbusch: Die Steiger Schiefer und ihre Kontaktzone an den Graniten von Barr-Andlau und Hohwald. Abh. Geolog. Spez. Karte von Elsaß-Lothringen, Bd. I, H. 2, 1877.

kleine dunklere Flecke vom unveränderten Gestein unterschieden. Die Flecke beruhen nicht auf einer wohldefinierten Kristallneubildung, sondern auf konkretionsartiger Zusammenballung des Kohlenstoffgehaltes. U. d. M. gewahrt man die ersten Anfänge der Cordieritbildung. Chloritblättchen (die später in Biotit übergehen) sind vielfach neugebildet, seltener bereits Biotit oder Muskovit, der Eisengehalt geht in feinsten Magnetitstaub über. Auffällig ist in den Gesteinen des äußeren Kontakthofes, die oft zu beobachtende Bildung ganz scharfer, oft auffallend großer Chiastolithkristalle, in denen sich der Kohlenstoffgehalt in der bekannten Weise nach bestimmten Anwachskegeln konzentriert. In den großkörnig skeletthaften Andalusitkristallen der Hornfelse ist diese Anordnung des Kohlenstoffs meist nicht mehr oder nur ganz unvollkommen zu sehen.

Mergelige Sedimente: Haben die metamorphosierten Sedimente ursprünglich einen geringen Kalkgehalt gehabt, sind sie also mergelig gewesen, so pflegt die Gliederung in innere, mittlere und äußere Zone weniger scharf zu sein, weil die leicht kristallisierenden Kalksilikate auch den äußeren Zonen schon einen ziemlich kristallinen Habitus verleihen. Solche Kalksilikate, die zu den beim Tonschiefer erwähnten Mineralneubildungen hinzutreten, sind mehr abseits vom Intrusivgestein Epidot, also hier entsprechend der geringeren Temperatur noch ein Hydrosilikat, näher an der Kontaktfläche der wasserfreie Wollastonit und als Ca-Al-Silikat vielfach Grossular. Erwähnt sei noch, daß Hibschr¹⁾ bei Besprechung der Kontaktprodukte am Essexit von Rongstock für die äußerste Zone eine beträchtliche Neukristallisation von Kalzit, besonders in den kleinen Foraminiferengehäusen erwähnt. Auffälligerweise tritt bereits in den Mergelschiefern, die in kontaktmetamorphphen Kalken häufige Erscheinung ein, daß der Kieselsäuregehalt außer in Kalksilikaten auch in einzelnen ringsum ausgebildeten Quarzkristallen sich konzentriert.

Kalksteine sind natürlich, soweit keine Stoffzufuhr stattfindet, keiner Mineralneubildung fähig. Auch eine Dissoziation zu CaO und CO₂ findet nicht statt. Der Kalk zersetzt sich nicht, wenn der Partialdruck der Kohlensäure im umgebenden Gas eine genügende Höhe erreicht. Dies wird aber in großen Tiefen, wo die freiwerdende Kohlensäure nicht entweichen kann, immer der Fall sein. Etwas Kohlensäure wird nämlich durch Reaktion zwischen CaCO₃ und der stets in geringen Mengen vorhandenen Kieselsäure immer frei. Es findet also im Kalk nur Kornvergrößerung statt, die gegen die Kontaktfläche hin regelmäßig zunimmt, feinkristalliner Kalkstein, Marmor, grobkristalliner Marmor sind die drei Stufen der Metamorphose. Organische Substanz setzt sich in feinverteilten Staub von Graphitblättchen um, Eisengehalt färbt den Marmor durch feinverteilten Magnetit bläulichgrau

¹⁾ J. E. Hibschr, Beiträge zur Geologie des böhmischen Mittelgebirges. Tscherm. Min. Mitt., Bd. 19 (1900), S. 57.

oder bei geringerer Metamorphose durch Hydrohämattitbildung rötlich. Infolge des Schwefelgehaltes der organischen Substanz entstehen auch Pyrit- und Magnetkieskriställchen, die technisch außerordentlich gefürchtet sind, weil sie beim Lagern des Marmors an der Luft zu Eisensulfat oxydiert werden, das sich dann mit dem umgebenden Kalk zu Gips und Limonitstaub umsetzt, wodurch rings um die kleinsten, oft selbst mikroskopischen Pyritkriställchen bis erbsgroße braune und zermürbte, politurunfähige Flecke entstehen.

Ganz reiner Kalkstein ist selten. Sobald geringer Gehalt von Kieselsäure und Ton im Gestein sind, bilden sich die verschiedensten Kontaktminerale wie Granat, Vesuvian, Wollastonit, Diopsid, Tremolit, Zoisit, Epidot, die oft entsprechend der Schichtung zonenweise im Kontaktmarmor eingestreut liegen. Sehr schön sind solche durch wechselnde Silikateinstreuung gebänderte Kalke im Kontaktbereich des Riesengebirgsgranites bei Schmiedeberg¹⁾ zu sehen. Schon bei einem anscheinend gar nicht sehr hohen Al-Si-Gehalt des Eduktes treten als Kontaktprodukte reine Kalksilikatmassen (Kalksilikathornfelse) auf, meist Diopsid-Epidotfelse, oft auch Zonen von reinem Tremolit. Bei höherem Al-Gehalt bildet sich Granatfels. Bei der Beurteilung von Kalksilikatmassen ist allerdings insofern Vorsicht geboten, als sehr oft Kieselsäurezufuhr aus dem Magma eingetreten ist, die dann von dem hochreaktionsfähigen Kalk wie von einem Schwamm aufgesogen wird, so daß SiO₂-Zufuhr stattgefunden haben kann, auch wenn die den Kalk begleitenden Schichten keinerlei Anzeichen einer solche verraten. Eingehende Erörterungen über die Möglichkeiten der Kalksilikatbildung in einem bes. Falle unter Mitteilung von größeren Analysenreihen findet man in Aufsätzen von Leith und Harder²⁾ sowie Kemp. Eine Kalksilikatbildung ohne Stoffzufuhr würde eine außerordentlich starke Volumenabnahme im Gestein voraussetzen, von der oft nichts nachweisbar ist.

In dolomitischen Kalcken pflegt in allererster Linie der Mg CO₃-Gehalt sich mit der zur Verfügung stehenden Kieselsäure zu Silikaten umzusetzen. Es bildete sich Forsterit, Monticellit, Antophyllit und Phlogopit, oft auch Humit und Chondroit, die allerdings, wenn sie Fluorgehalt aufweisen, sehr für Stoffzufuhr aus dem Magma sprechen. Auch wenn keine Kieselsäure zur Verfügung steht, pflegt der Magnesiumgehalt des Kalkes seinen Karbonatcharakter zu verlieren. Solange noch Al₂O₃ zur Verfügung steht, bildet sich Spinell, anderenfalls Brucit. In jedem Falle findet also eine Entdolomitisierung statt und der resultierende Marmor, der die Magnesiasilikate umschließt, ist in der Regel fast reines CaCO₃. Erwähnt muß noch werden,

¹⁾ G. Berg, Die Magneteisenerzlagertstätten von Schmiedeberg im Riesengebirge. Jb. Pr. Geol. L.-Anst. 1903.

²⁾ Leith u. Harder, The iron ores of the Iron Spring District in Southern Utah. U. S. Geol. Surv., Bull 338 (1908).

daß die Magnesiasilikate, die in der Kontaktzone entstehen, insbesondere der Forsterit, bei Temperaturabnahme alsbald in Serpentin übergehen. Zumeist finden wir als Ergebnis daher nicht magnesiasilikathaltige, sondern mit Serpentin durchwachsene Marmore (Ophikalzite). Ob sich in den äußeren Kontaktzonen aus $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ unmittelbar Serpentin bilden kann, ist noch nicht untersucht. Wahrscheinlich ist die Dissoziationstemperatur des MgCO_3 höher als die Dehydratationstemperatur des Serpentin, so daß sich nur wasserfreie oder wasserärmere Magnesiasilikate bilden können.

Sandsteine: Die Kontaktumwandlung reiner Sandsteine ist verhältnismäßig einfach. Es bilden sich durch Sammelkristallisation feste Quarzite heraus. Sind die Sandsteine tonig, so treten verschiedene Kontaktminerale der Tonschieferreihe hinzu. Besonders Sillimanit und Biotit sind in derartigen Gesteinen häufig (Sillimanit-Biotit-Quarzite), sehr oft tritt auch Feldspatbildung ein, wie die Untersuchungen von Barrois¹⁾ zeigten. Bituminöse Sandsteine und organogene Kieselgesteine gehen in Graphitquarzite über. Ist der Sandstein mergelig, so treten besonders Wollastonit und farbloser Granat auf.

Treten ältere Eruptivgesteine mit neu aufdringenden Intrusionen in Kontakt, so sind die entstehenden Neubildungen meist nur gering, da ja die Mineralien der Eruptivgesteine bereits höheren Temperaturen angepaßt sind. Eine ganz besonders häufige Erscheinung ist die Umwandlung von Augit in Hornblende, oft unter gleichzeitig sehr bedeutender Neubildung von Biotit. Es entstehen dann die „Diabashornfelse“, feinfilzige Hornblende-Biotit-Gemenge mit wenig Feldspat. Seltener bilden sich wohldefinierte Pseudomorphosen von Hornblende nach Augit (eigentliche Uralite). Auffälligerweise ist hier eine wenn auch schwache Hydratation des wasserfreien Augites durch die Kontaktmetamorphose verursacht. Hedenbergitische Augite scheinen übrigens im Kontakt nicht amphibolitisiert zu werden, zumal sie ja selbst meist Kontaktprodukte sind. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß sich bei Gegenwart von Natron in der Form von Albitmolekül sowohl bei den Kontakt- wie bei der Regionalmetamorphose natronhaltige Glaukophan-Hornblenden durch Amphibolitisierung bilden können, ohne daß das augitische Edukt ein Natronpyroxen gewesen zu sein braucht. Das Vorkommen blauer Hornblende in metamorphen Eruptivgesteinen der Diabasgruppe ist also noch kein Beweis dafür, daß das Edukt ein essexitisches Magma gewesen ist.

Bei der Kontaktmetamorphose von Gneis bildete sich nach Lacroix²⁾ aus Biotit und Granat ein Gemenge von Spinell und Hypersthen. An der

¹⁾ Ch. Barrois, *Memoires sur le Granite de Rostrenen, ses apophyses et ses contacts*. Annal. Soc. Géol. du Nord Lille 1884.

²⁾ A. Lacroix, *Etude sur le métamorphisme de contact des roches volcaniques* Mém. acad. sc. t. 31 (1894).

Kontaktgrenze des Riesengebirgsgranites gegen den Isergebirgsgneis kann man eine Neubildung von Andalusit in serizitischen Flasern des Gneises feststellen.

Es bleibt jetzt nur noch die thermometamorphe Umwandlung einzelner meist nicht in kompakten Gesteinsmassen auftretender Eisenerze zu erwähnen. Pyrit verliert im Kontaktbereich zunächst die Hälfte seines Schwefelgehaltes (bei ungefähr 565°)¹⁾ und geht in Magnetkies, bei höherer Temperatur in Magnetit über. Vielleicht kann sich bei sehr hoher Temperatur und Gegenwart von Kohlenstoff auch weiterhin gediegenes Eisen aus dem Magnetit bilden. Dieser Vorgang ist jedoch nur innerhalb des Magmas, nicht im thermometamorphen Kontaktbereich beobachtet.

Eisenspat wird im Kontakt zu Magnetit, der nicht selten durch eine blättrige Absonderung die spätige Natur seines Ausgangsmaterials noch verrät.

An der Grenze zweier verschiedener Gesteine oder bei inniger Wechselagerung verschiedener Sedimente kann natürlich unter dem Einfluß der Thermometamorphose auch ein Austausch des chemischen Bestandes bis zu gewissem Grade stattfinden. So nimmt V. M. Goldschmidt l. c. von der Gravhala, einem granat- und graphitführenden Marmor der Gegend von Hakedal im Kristianiagebiet an, daß sein Kohlenstoffgehalt aus benachbarten bituminösen Schieferen „abdestilliert“ sei und sich im Kalkstein konzentriert habe, während bei Gunildrud in demselben Kontaktbereich sich vielleicht in retrograder Metamorphose Magnetit in Pyrit dadurch umgewandelt hat, daß Schwefelkohlenstoff-Verbindungen aus bituminösen Schieferen ausgetrieben wurden und das Eisenoxyduloxyd benachbarter Schichten sulfurierten.

An der Grenze eisenreicher basischer Eruptivgesteine gegen Kalkstein kann unter Umständen ein Austausch in der Art stattfinden, daß Kieselsäure in den Kalk abwandert und Eisenoxyd mit hocheisenhaltigen Kalkmagnesiumsilikaten zurückbleibt²⁾. Es finden sich verschiedentlich Magneteisenerzlager an der Grenze von Kalk und Diabas. An der Grenze von Kalk und Diabas findet man Kalksilikatgesteine, die nach der einen Seite in silikatführende Kalke, nach der anderen durch Zunahme von Hornblende und Chlorit in schwach metamorphe Diabase übergehen.

2. Dynamometamorphose.

Während die Thermometamorphose als eine Anpassung des Gesteines an höhere Temperatur aufzufassen ist, ist die Dynamometamorphose eine Anpassung an höheren Druck. Die Wirkung einer Drucksteigerung kann, so-

¹⁾ Boeke-Eitel: Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin (Borntraeger), 1923, S. 525.

²⁾ G. Berg, Die Magneteisenerzlager von Schmiedeberg im Riesengeb. Jb. Geol. L.-Anst.

lange es sich um allseitigen Druck handelt, nur darin äußern, daß chemische Umsetzungen stattfinden, die eine Raumerparnis in sich schließen. Solche Vorgänge lassen sich in der Tat vielfach in der Natur beobachten. So finden wir in Gesteinen, die einem großen Vertikaldruck auflastender Schicht ausgesetzt wurden, den Übergang von Hornblenden zu Augiten, von Cyanit in Andalusit oder Sillimanit, von Tridymit in Quarz (14,2% Volumenabnahme), den Übergang von Biotit in Hypersthen oder in ein Gemenge von Epidot und Spinell. Gehlenit wird zu einem Gemenge von Fassait und Grossular. Besonders stark raumsparend sind natürlich alle diejenigen Prozesse, bei denen ein Bestandteil des Eduktes aus dem Gesteinskörper weggeführt wird. Der gewöhnlichste Vorgang dieser Art ist die Umbildung von Hydraten in Anhydride. Schon bei wenigen hundert Metern Schichtbedeckung ist nach den Untersuchungen amerikanischer Forscher¹⁾ Gips nicht mehr bestandfähig. Wenn auch wohl eine Überführung von Gips in Anhydrit durch auflastenden Schichtendruck noch nicht beobachtet wurde, weil primäre Gipsausscheidung in der Natur stets nur ein seltener Fall ist, so wird doch die Umwandlung von Anhydritschichten in Gips, die nahe der Oberfläche überaus leicht eintritt, schon in geringer Tiefe selbst bei reichlichem Wasserzutritt völlig verhindert. Mit wenigen Ausnahmen, kann man sagen, sind Hydrate und insbesondere Hydrosilikate in großen Erdtiefen instabil. Limonit und Hydrohämatit gehen in Eisenglanz, und dieser sogar unter Verlust von ein wenig Sauerstoff in Magnetit über. Opal ist schon in geringer Erdtiefe instabil und geht unter Ersparnis von fast 23% Volumen in Quarz über. Diaspor, das Aluminiumhydroxyd, wird zu wasserfreiem Korund. Zeolithen aller Art gehen in die entsprechenden Feldspate, Apophyllit in Pektolith über. Vesuvian wird zu Granat, Biotit verliert außer dem Hydratwasser das Kali und wird zu Pyroxen, eventuell mit etwas Spinell. Noch viel stärker raumsparend als die Dehydratation ist die Überführung von Carbonaten in Silikat, wenn die Kieselsäure vorher als Quarz oder kieselsäurereiches Silikat schon im Gestein vorhanden war, im Durchschnitt beträgt sie nach van Hise 30%. Derartige Vorgänge sind deshalb unter dem Druck auflastender Schichten außerordentlich verbreitet und zwar verläuft der Prozeß so vollkommen, daß schon in einigen tausend Metern Tiefe alle Karbonate verschwunden sind.

Bereits der Übergang von Kalkstein in Dolomit und weiterhin in Magnesit ist, worauf neuerdings wieder H. Mohr²⁾ hinwies, ein raumsparender Vorgang. Kalkspat wird bei Gegenwart von Aluminiumsilikat zu Epidot und weiterhin zu Wollastonit + Andalusit. Titanoxyd, Rutil oder Ilmenit

¹⁾ D. H. Newland, Relation of Gypsum Supplies to Mining. Mining a. Metallurgy., Sept. 1924, S. 51.

²⁾ H. Mohr, Zur Entstehungsfrage der alpinen Spatmagnesite vom Typus „Veitsch“. Tschemm. Min. Mitt., Bd. 38 (1925), S. 137.

geben mit Kalkspat Titanit. Magnesitadern im Serpentin wandeln sich in Enstatit oder Olivin um, denen bei nennenswertem Tonerdegehalt des Serpentin's Granat beigesellt ist. Feinkörnige Sedimente von Eisenspat und Kieselsäure (Sideritquarzite) gehen in Grünerit über. Auch aus Limonitquarziten kann sich dieses Mineral bilden. Reiner Eisenspat wird zu Magnetit. Pyrit wird zu Magnetkies und weiterhin ebenfalls zu Magnetit. Die beiden letzteren Prozesse, die wir schon bei der Thermometamorphose kennen lernten, treten allerdings wohl nur dann ein, wenn mit dem Druck wesentliche Erwärmung verbunden ist. Da sie aber raumsparend wirken, ist anzunehmen, daß der Druck den Vorgang zumindest stark befördert.

Wesentlich anders sind die mineralchemischen Umbildungsprozesse, die eintreten, wenn nicht allseitiger Druck, sondern einseitiger Druck herrscht. Solcher gerichteter Druck ist natürlich stets mit allgemeinem Druck kombiniert. Druck ist in allen Richtungen vorhanden, aber in einer Richtung hat er ein Maximum, in einer anderen, dazu senkrechten Richtung ein Minimum, das räumliche Diagramm der herrschenden Druckkräfte ist also ein Ellipsoid, während es bei hydrostatischem Druck eine Kugel ist. Ein solch einseitig gerichteter Druck (streß, strain, Quetschung) wird immer dann eintreten, wenn dem Gestein Gelegenheit gegeben ist, nach einer Richtung oder allseitig auf einer Fläche auszuweichen. Die Wirkungen, die dadurch auf das Gestein ausgeübt werden, äußern sich meist vorwiegend in struktureller Beziehung, aber oft auch sehr wesentlich im Mineralbestand.

Die einfachste Wirkung des einseitigen Druckes ist eine mehr oder minder vollkommene Zerbrechung aller primären Gesteinsgemengteile, eine Kataklaste. Sie wirkt chemisch natürlich zunächst nicht auf den Mineralbestand ein. Indessen ist sie mit einer beträchtlichen Vergrößerung des Porenvolumens im Gestein, und dadurch auch mit einer Vergrößerung des gesamten Gesteinsvolumens verbunden. Die Vergrößerung des Porenvolumens bedingt erhöhten Wasserzutritt und die Zunahme des Gesamtvolumens läßt Neubildungen mit Volumenzunahme und zwar zumeist Hydratbildungen zu. Ist der Druck in den anderen Richtungen groß, so daß zu einem hydrostatischen Allgemeindruck nur in einer Richtung ein verhältnismäßig kleiner Zusatzdruck hinzutritt, so vermag dieser Zusatzdruck die durch Kataklaste eintretende Volumenzunahme nicht zu verursachen, und es kann keine Kataklaste entstehen. Die Bewegung muß durch innere Umformung ohne rapturelle Eigenschaften und daher ohne Volumenzunahme vor sich gehen, es tritt also plastische Umformung ein. Für solche plastische Umformung gibt es zwei Wege: Translation und Gleitung innerhalb der bestehenden Mineralkörner oder Rekristallisation der Mineralkörner in veränderter Form und Lage. Uns interessiert hier nur der letztere Fall, weil nur dieser Gelegenheit zu chemischen Umsetzungen bietet.

Bei der Rekristallisation tritt das sog. Riekesche Prinzip in Erscheinung.

Druck erhöht die Löslichkeit, also wird jedes einzelne Korn in der Richtung des maximalen Druckes leichter löslich, in der des minimalen schwerer löslich sein. In dem intergranularen Lösungsmittel gleicht sich die Konzentration durch Diffusion aus, also ist in der Richtung des maximalen Druckes die Lösung um ein Weniges untersättigt, in der Richtung des minimalen Druckes übersättigt. An ersterer Stelle erfolgt also Lösung, an letzterer Wiederabsatz, d. h. die Mineralkörner nehmen in der Druckrichtung an Dicke ab und in der Schieferungsebene oder der Streckungsrichtung nehmen sie an Ausdehnung zu. Sie werden also flache bzw. stenglige Form annehmen, soweit dies nach ihrer Kristallform irgendwie möglich ist.

Van Hise¹⁾ faßt das Gesetz in die kurze Form „innere Spannung erhöht die Löslichkeit“. In dieser Form erscheint es geeignet, den Begriff der sogenannten Gefügeregelung, wie sie durch Sander erstmalig in die petrographische Literatur eingeführt wurde, zu erklären. Es ist klar, daß jeder anisotrope Kristall in einer Lage zu den sozusagen anisotropen Druckverhältnissen ein Minimum von innerer Spannung haben muß. Alle Kristalle oder Kristallpartikelchen, die in solcher Lage sind, sind schwerer löslich als die anderen. Diese anderen Kristalle werden also gelöst, die im Minimum der Spannung liegenden wachsen weiter und wirken als Keime für die Rekristallisation. Hierdurch erfolgt eine gewisse Auslese „durch Überleben des tüchtigeren“ und nach geologisch betrachtet verhältnismäßig kurzer Zeit sind nur noch solche Individuen des Minerals zugegen, die sich der Gefügeregelung unterordnen.

Zu bedenken ist dabei noch, daß hoher, allseitiger Druck die Löslichkeit der Mineralien ganz allgemein erhöht. Die Schieferung durch Rekristallisation nimmt also nicht nur mit der Differenz zwischen Maximum und Minimum (der Größe der Anisotropie des Druckes), sondern auch mit dem absoluten Werte des mittleren Gesamtdruckes zu. Daß sich dies auch in der Natur so verhält, zeigt sich, worauf Niggli²⁾ hinweist, recht deutlich in den Verhältnissen der Metamorphose, wie wir sie in den Alpen, besonders am Gotthard, beobachten. Im Gotthardmassiv selbst und auf dessen Nordseite sind die Gesteine vorwiegend kataklastisch umgewandelt, an der Südseite und in der südlichen Muldenzone zwischen dem Gotthardmassiv und penninischen Decken sind dieselben Schichten, weil sie hier nicht nur ausgewalzt, sondern auch stark gestaut und zusammengepreßt sind, in hochkristalline Produkte mit völlig neuem Mineralbestand (Biotit, Muskovit, Granat, Staurolith, Disthen, Hornblende usw.) umgewandelt. Ähnliche Beispiele lassen sich aus vielen Teilen der Alpen und anderer Faltungszonen nachweisen.

¹⁾ van Hise, Treatise on metamorphism. U. S. Geol. Surv. Monogr. 47.

²⁾ U. Grubenmann — P. Niggli, Die Gesteinsmetamorphose, I, Berlin (Borntraeger), 1924, S. 232.

Natürlich kann die Intensität des Druckes innerhalb einer Metamorphosenperiode wechseln und wird es in der Regel auch tun. B. Sander¹⁾, der die strukturellen Verhältnisse kristalliner Schiefer besonders eingehend studierte, unterscheidet streng zwischen Gesteinen, die erst ruptuell deformiert, dann rekristallisiert sind (präkristallin deformierten Gesteinen) und solchen, die erst rekristallisiert, dann (postkristallin) deformiert sind. Zumeist werden aber beide Arten der Metamorphose wechselweise und nebeneinander wirken und das Strukturbild wird nur nach der einen oder anderen Seite schwanken, je nachdem zuletzt die eine oder andere Art der Metamorphose die Oberhand gewonnen hat.

Es wurde vorhin erwähnt, daß viele Mineralien durch Gleitung und Translation den auf sie einwirkenden Scherkräften nachgeben. Eine überragende Bedeutung erlangt die Translation, wie die Untersuchungen von F. Rinne²⁾ gezeigt haben, bei der Metamorphose, die die Salzlagerstätten bei ihren Faltungen und Quetschungen erlitten haben. Dort werden die Mineralien bei starkem Streß, wenn sie zu den Scherkräften in richtiger Lage sind, besonders leicht deformierbar sein, also geringen Spannungen unterliegen und daher für die intergranularen Lösungen schwer löslich sein. Wie schon bei der Gefügeregelung gesagt wurde, werden solche Mineralien im Kampf des Lösungsumsatzes überleben. Es müssen also bei Streß vor allem Mineralien mit ausgesprochen monotomer Spaltbarkeit entstehen und mit ihrer Spaltfläche in der Schieferungsebene liegen. Diese Regel findet man in der Natur außerordentlich deutlich bestätigt. Glimmermineralien wie Muskovit-Serizit, Biotit, Chlorit, Talk, sowie auch der in einer Hauptrichtung spaltende Disthen sind in einseitig gepreßten „dynamometamorphen“ Gesteinen überaus verbreitet. Leichte Beweglichkeit ist natürlich auch zwischen faserigen Mineralien gegeben, wenn sie mit ihrer Faserung in der Gleitebene liegen und so werden auch solche Mineralien vor allem die verschiedenen faserigen Hornblendearten in gequetschten Gesteinen häufig sein. Fibrolith übernimmt nach Sueß³⁾ in Gesteinen, die sich in großer Tiefe bildeten, die Stelle der „schieferholden Mineralien“.

Auffälligerweise sind die meisten der tafligen und faserigen Mineralien dieser Art Hydrosilikate, ihre Bildung ist also, wenn sie nicht gerade aus noch wasserreicheren Verbindungen hervorgegangen sind, oder durch Austausch mit Karbonaten unter Austritt von Kohlensäure entstanden sind mit Volumenzunahme verbunden. In diesem Fall arbeitet dann steigender all-

¹⁾ B. Sander, Über tektonische Gesteinsfazies, Verh. K. K. Geol. R.-Anst. 1912 und 1914, sowie zahlreiche neuere Schriften.

²⁾ F. Rinne, Metamorphosen an Salzen und Silikatgesteinen. Verh. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. phys. Kl., Bd. 66, S. 118—135 (1914).

³⁾ F. E. Sueß, Intrusionstektonik u. Wandertektonik. Berlin (Gebr. Borntraeger), 1926.

seitiger Druck der Entstehung der entsprechenden Silikate entgegen (Bildung von Disthen und Fibrolith).

Die weitaus häufigste Neubildung, die unter einseitigem Druck eintritt, ist die Bildung von Muskovit oder seiner feinschuppigen Abart Serizit. Alle kalihaltigen Alumosilikate gehen in Serizit über: Orthoklas, Leuzit, Skapolith, Turmalin. Auch natronhaltige Mineralien bilden serizitische Massen, zumeist unter Basenaustausch, oft wohl auch unter Beimengung von Paragonit in der feinblättrigen Masse. Die Massen, die aus der Zerquetschung von Aluminiumsilikaten hervorgehen, bestehen wohl meist aus feinblättrigem Kaolinit bzw. Leverrierit (Topas, Andalusit, Cyanit). Aus Cordierit und Granat bildet sich sog. damouritischer Serizit. Durch Rekristallisation gehen die echten Serizite in eigentlichen, deutlich tafeligen Muskovit über. Die Aufnahme geringer Alkali, speziell Kalimengen bei der Herausbildung von typischen Streßmineralien, wie z. B. die Überführung von Andalusit in echten Muskovit ist eine häufige Erscheinung. So gehen Augite oft in Biotite über (bei allseitiger Druckmetamorphose tritt das umgekehrte ein). Auch Diaspor, ein seiner Natur nach schon ausgesprochen blättriges Mineral nimmt leicht Kali auf und wird zu Muskovit oder es tritt CaO hinzu und bildet sich Margarit. Ein ganz typisches Mineral der Dynamometamorphose ist der Talk, der ja auch in der Technik infolge seiner starken Neigung zu Translationen in der Basisfläche gern verwendet wird. Er bildet sich sowohl aus der Quetschung stark magnesiahaltiger Silikate (Olivin, Serpentin, aber auch Amphibol), wie aus der Quetschung von Magnesit und Dolomit, wenn Gelegenheit zum Zutritt von Kieselsäure geboten wird. Seltener entsteht er durch eine Metamorphose mit Stoffzufuhr, nämlich durch Zuführung von magnesiahaltigen Lösungen zu Quarziten und kieselsäurereichen Gesteinen (vgl. Doelter¹). Aus tonreichen Sedimenten bildet sich leicht Chloritoid und Ottrelith. Die schwach silikatischen Oolitheisenerze aus der Windgälle sind zu Aggregaten flacher Linsen von eisenreichem Chloritmineral (Chamosit) an den Stellen starker Ausquetschung umgebildet.

Unter der Schar der faserigen Mineralbildungen dynamometamorpher Gesteine seien erwähnt Tremolit aus Diopsid gebildet, Aklinolith aus Salit gebildet, grüne Hornblende aus Augit gebildet. Auch die Bildung von Antophyllit aus Olivin + Plagioklas ist beschrieben worden. Aus Serpentin entsteht unter Druck der filzige Nephrit²), teilweise wohl unter der Wirkung desjenigen Druckes, mit dem der Serpentin bei seiner Bildung aus Olivin durch Volumenzunahme sich gegen die angrenzenden Gesteinskörper preßte. Ein dynamometamorpher Vorgang, der nicht zur Bildung von tafligen oder faserigen Mineralien führt, ist der Übergang von Plagioklas + Augit in Albit + Epidot

¹) C. Doelter, Über die Entstehung der Talk-(Speckstein-)Lager. N. Jb. f. Min., Beil. Bd. 39 (1914), S. 521.

²) J. Uhlig, Der Nephrit von Harzburg. N. Jb. f. Min. Beil. Bd. 39 (1914), S. 450.

+ Quarz. Es ist also eine Saussuritisierung, die wohl mehr durch den mit der Entstehung von Ruschelzonen verbundenen Zutritt von Wasser, also durch Hydratation, als durch Druckkräfte zu erklären ist.

Als Gesamtumwandlung ganzer Gesteinskomplexe sei vor allem an die häufige Umwandlung von Apliten und feldspatreichen Granitvarietäten in Serizit- oder (nach Rekristallisation) in Muskovitschiefer, sowie an die Umbildung von Gabbro und Diabas in Amphibolit erinnert. Sehr interessant sind die Vorgänge, die Huttenlocher¹⁾ bei der dynamometamorphen Umwandlung von Erzgängen im penninischen Deckengebiet schildert.

Kurz erwähnt werden muß noch eine Art der Metamorphose, die Weinschenk²⁾ als Piezokristallisation bezeichnet. Er nahm an, daß gneisartige Gesteine unmittelbar aus dem Schmelzfluß in ausgesprochen flaseriger Textur auskristallisieren könnten, wenn die Kristallisation unter einseitigem Druck erfolgte. Solange das Magma noch flüssig ist, ist es aber natürlich nur zur Aufnahme eines hydrostatischen Drucks fähig. In der Tat zeigen nun aber manche Gneise fast gar keine Spuren rupturer Umformung, es kommt dies aber daher, daß der einseitige Druck, der die Flaserung des Gesteines hervorbrachte, bereits zu einer Zeit wirkte, als das dem Gneis zugrunde liegende Granitmagma (es handelt sich nur um Orthogneise) noch heiß war und noch unerstarnte oder unabgewanderte Restlösungen im Gestein vorhanden waren. Die hohe Temperatur und die starke chemische Aktivität der Restlösungen mit ihren Mineralisatoren bewirkte natürlich eine intensive Rekristallisation, so daß jede Spur ehemaliger rupturer Umformung verwischt wurde. Die Piezokristallisation stellt sich also als eine Kombination von Autometamorphose mit Dynamometamorphose dar. Entsprechend ist der von Weinschenk als Piezokontaktmetamorphose beschriebene Vorgang als eine Kombination von Kontaktmetamorphose mit Dynamometamorphose, also sehr starke Erhitzung in unmittelbarer Nähe eines Eruptivmassives bei gleichzeitig wirkendem intensivem Streß aufzufassen. Sueß (Intrusionstektonik und Wandertektonik) und Niggli (Die Gesteinsmetamorphose) machen darauf aufmerksam, daß Porphyroblasten in den unter starkem einseitigem Druck umgewandelten Gesteinen („Tektoniten“), besonders groß werden, weil die „Durchbewegung“ eine immer neue Erschließung des Feinmaterials und dadurch reichliche Zuführung des Materiales für die Sammelkristallisation verursacht. Schöne Granatschiefer, Ottrelithschiefer, Staurolithschiefer sind meist Tektonite.

3. Regionalmetamorphose.

Regionalmetamorphose ist ein Begriff, der sich nicht scharf definieren läßt

¹⁾ Huttenlocher, Zur Kenntnis verschiedener Erzgänge aus dem Penninikum und ihrer Metamorphose. Schweiz. Min. Petrogr. Mitt., Bd. V (1924), Heft 1.

²⁾ E. Weinschenk, Dynamometamorphisme et Piézocrystallisation Congr. Geol. Int., Paris 1900, S. 326.

und daher von vielen Forschern als eine besondere Art der Metamorphose abgelehnt wird. In der Tat lassen sich alle metamorphen Prozesse entweder auf Wärmewirkung oder auf Druckwirkung zurückführen. In der Natur treten beide meist kombiniert auf. Wir hatten in den beiden vorigen Kapiteln zur Erläuterung der Verhältnisse meist solche Beispiele gewählt, in denen eine der beiden Ursachen für die Metamorphosierung zumindest stark vorwaltet. In der Natur sind aber diejenigen Fälle viel verbreiteter, in denen beide gleichzeitig wirken, und während die Produkte reiner Thermometamorphose stets auf verhältnismäßig schmale Kontakthöfe, die Produkte der Dynamometamorphose auf die Nachbarschaft großer Dislokationen beschränkt sind, treten die kombinierten Fälle oft in großer regionaler Verbreitung auf. Es sind die Vorgänge „kristalliner Schieferbildung“, die den gesamten Untergrund ganzer Kontinentteile gleichzeitig erfassen können. Ursache der Regionalmetamorphose in diesem Sinne ist in der Regel die Versenkung der Edukte in große geothermische Tiefenstufe durch Aufhäufung gewaltiger Sedimentmassen über ihnen, die zugleich einen gewaltigen Vertikaldruck auf die untersten Schichten ausüben. So ist in diesem Falle bei der reinen Tiefenmetamorphose die gleichzeitige Wirkung von Druck- und Temperaturerhöhung von vornherein gegeben. Es wäre aber nun ein Irrtum, etwa zu glauben, daß es immer leicht gelänge, von der Thermometamorphose und der Dynamometamorphose diese Tiefenmetamorphose als ein drittes scharf abzutrennen. In jedem Gebiet kristalliner Schiefer finden sich vielmehr auf Schritt und Tritt Übergänge von der reinen Tiefenmetamorphose zur Kontaktmetamorphose sowohl als zur Dynamometamorphose. In den Tiefen der Geosynklinalen ist die Heimat der Gebirgsbildungen. Intrusive Tiefengesteine quellen hier auf, durchsetzen die Sedimente nach allen Richtungen und erzeugen Temperaturen, die weit über denen liegen, die der geothermischen Tiefenstufe entsprechen. Faltungen und Überschiebungen treten ein und bewirken starke Scherkräfte, so daß neben hohem allseitigem Druck auch Streß in erheblichem Maße auftritt. Bei sehr starken Druckwirkungen und in Verbindung damit auftretenden Gleitbewegungen wird auch ohne Versenkung in größere geothermische Tiefenstufen und ohne in der Nähe aufdringendes Eruptivgestein eine Kombination von Dynamometamorphose und Thermometamorphose auftreten, dadurch, daß in den durchbewegten Gesteinsparteen erhebliche Reibungswärme entsteht. Ob diese Wärmequelle für die Rekristallisation von großem Einfluß ist, bleibt zurzeit noch strittig. Koenigsberger¹⁾ glaubt für die dynamometamorphen Schichten an der Basis der Hardangerdecke die Temperaturerhöhung durch Reibung auf ungefähr 300° ansetzen zu können. Wenn diese Zahl der Größenordnung nach richtig ist, können wir sehr bedeutende chemische Umsetzungen in dynamometam-

¹⁾ J. Koenigsberger, Dynamometamorphose an der Basis der Hardanger Decke. Z. D. Geol. Ges., Mon. Ber. 1921 S. 610.

morphen Gebieten auch ohne Versenkung in größere geothermische Tiefenstufe erwarten. Doch lehrt die Erfahrung, daß an Überschiebungen auch bedeutenden Ausmaßes meist nur rein mechanische Deformationen und fast gar keine Umsetzungen und Rekristallisationen stattgefunden haben.

Betrachten wir nun die regional wirkende Metamorphose und ihre Produkte an der Hand der natürlichen Vorkommen, so finden wir bald, daß dieselben Edukte jeweils zu einer ganzen Reihe von Produkten führen können, die sich nach Mineralbestand und Struktur recht wesentlich von einander unterscheiden. Die Erfahrungen an rein dynamometamorphen und rein thermometamorphen Bildungen zeigen uns, daß die Unterschiede ihre Ursache darin haben, daß bei gewissen Produkten die Dynamometamorphose allein stark vorwaltet, während bei anderen diese mit Thermometamorphose und Metamorphose unter allseitigem Druck vereint ist. Wir können daraus schließen, daß sich die verschiedenen Produkte dadurch von einander unterscheiden, daß die Metamorphose in verschiedenen Tiefen der Erdrinde vor sich ging.

Seit den ersten grundlegenden Arbeiten von F. Becke¹⁾ sprechen wir daher von verschiedenen Tiefenstufen der kristallinen Schieferbildung und zwar pflegt man 3 verschiedene Zonen zu unterscheiden, die aber natürlich in einander übergehen und deren Grenzen mehr oder weniger willkürlich gewählt sind. Man bezeichnet sie als Epizone, Mesozone und Katazone.

Die Epizone zeichnet sich durch Vorwalten destruktiver (kataklastischer) Gesteinsumwandlung aus. Es treten an den Mineralien Umwandlungen auf, die teils rein mechanisch zu erklären sind, wie Zerbrechungen und Gleitungen, Zwillingsbildungen, teils durch einfache Hydratation ohne Rekristallisation aber mit starker Laminierung des Ausgangsmateriales vor sich gehen.

Typische Gesteine der Epizone sind die phyllitischen Schiefer. Die Epizone ist die „Phyllitformation“ im Sinne älterer Forscher. Quarzphyllit entsteht aus quarzreichen, Serizitphyllit aus feldspatreichen, Kalkphyllit aus karbonatreichen Sedimenten. Tonerdereiche Sedimente werden zu Chloritoidphyllit, tonige Kalke zu Granatkalkphyllit. Basische Eruptivtuffe werden zu phyllitischem Chloritschiefer („Grünschiefer“) oder bei höherem Natrongehalt zu Glaukophanschiefer. Serpentine gehen in feinschuppige Serpentin-schiefer über. Anreicherung des Magnesiagehaltes erfolgt stellenweise in Talkschiefern und ungeschieferten kryptokristallinen Talkgesteinen (Topfstein). Reine Quarzgesteine gehen in Quarzite über, solche, welche neben Kalk viel Kieselsäure enthalten, bilden Epidotfelse. Oxydische Eisenerze gehen nicht selten in Stilpnomelanmagnetitschiefer über. Die Eruptivgesteine erleiden fast nur strukturelle Umformungen, es entstehen kataklastische Massengesteine und, als besonders bezeichnend für die Epizone, Porphyroide. Diabase und

¹⁾ F. Becke, Mineralbestand und Struktur der kristallinen Schiefer. Denkschr. Akad. d. Wiss., Wien, Bd. 75.

Diabastuffe gehen in die sog. Grünschiefer über. Diese kann man nach Scheumann¹⁾ gliedern in eigentliche Grünschiefer mit viel schieferholden Mineralien (Serizit, Chlorit und daneben Karbonat) und Prasinite, die weniger durchbewegt sind und neben Chlorit viel Epidot und Amphibol führen.

Wir sehen also in der Epizone sehr wenig Rekristallisation. Als porphyroblastische Bildungen treten fast nur Chloritoid, seltener Granat und bisweilen Magnetit auf. Außerordentlich groß ist die Zahl der Hydrosilikate. Bei ihrer Bildung wird der etwaige Titangehalt der Ursprungsmineralien meist entmischt und durchstäubt als feinste Titanitkörnchen, bei Mangel an Kalk als feinste Rutilnadeln die ganze Gesteinsmasse. Werden ehemalige Kontaktgesteine in dieser Zone von der Regionalmetamorphose ergriffen, so geht aller Cordierit in Pinit, aller Andalusit in Serizit, aller Biotit in feinschuppigen Chlorit über. Als ein seltenes, aber bezeichnendes Mineral, das aus manganreichen Schiefen in der Epizone entsteht, wird von Mügge²⁾ aus den phyllitischen Gesteinen des Südostharzes der Karpolith beschrieben, der sich dort sowohl sekretionär in kleinen Quarzadern als porphyroblastisch zusammen mit Ottrelith in den Schiefen findet.

Die Mesozone. Hier spielt die Rekristallisation unter Bildung lamellarer Kristallformen eine überragende Rolle. Es ist die „Glimmerschieferformation“ in der älteren Auffassung des kristallinen Grundgebirges. Zerbrechungen der Gemengteile sind nur noch ausnahmsweise zu sehen, eher treten noch Biegungen und Stauchungen der lamellaren und faserigen Mineralien auf, wenn eine postkristalline Deformation im Sinne Sanders erfolgt ist, also wenn die Durchbewegung des Gesteines den Rekristallisationsprozeß etwas überdauert hat. Die starke Rekristallisationswirkung bedingt es, daß Mineralien, die sich vermöge ihrer Kristallform dem lamellaren Bau der „Schieferung“ nicht einfügen, als porphyroblastische Gebilde hervortreten. Besonders Granat ist überaus häufig. Die Einschlüsse fremder Mineralien in ihm sind nach der ursprünglichen Schichtung angeordnet und man kann oft deutlich sehen, daß die Granatkristalle durch postkristalline Bewegungen gedreht sind, so daß die Einschlußstreifen in benachbarte Individuen nach ganz verschiedenen Richtungen verlaufen. Selbst die Drehung der Granatkristalle während des Weiterwachsens kann man an S-förmiger Krümmung der Einschlußstreifen deutlich erkennen.

Typische Gesteine der Mesozone sind, wie schon gesagt wurde, die Glimmerschiefer. Tonige Sedimente gehen in Muskovitschiefer über, ein Überschuß an Tonerde zeigt sich durch reichliche Beteiligung von Granat, seltener von Disthen und Staurolith. Die Disthenschiefer der Gegend von New York

¹⁾ K. H. Scheumann, Die magmatisch-orogenetische Stellung der Frankenberg Gneißgesteine. Sachs. Akad. d. Wiss., Bd. 39, Nr. 1.

²⁾ O. Mügge, Ottrelith- und Karpolithschiefer aus dem Harz. N. Jb. f. Min., 1918, S. 75—98.

sieht Fettke¹⁾ unter Vorbehalt als Umbildung ehemaliger kaolinischer Verwitterungszone an. Geringer Mg-Gehalt wird zur Bildung von Biotit verwendet. Biotitschiefer und Zweiglimmerschiefer treten häufig auf. Kalkgehalt führt zuweilen in den oberen Zonen noch zur Epidotbildung. Häufiger tritt jedoch Amphibol, meist in der Form von Aktinolith auf (Epidotglimmerschiefer, Aktinolithschiefer, Amphibolit.) Tremolit kann, worauf F. E. Sueß²⁾ hinweist, immer nur in nachträglich geschieferten Kontakthöfen auftreten. Reine Kalke werden zu Marmor, gebänderte Kalke zu Kalkglimmerschiefer. Die Kalke treten aber in der Glimmerschieferformation bereits merklich zurück. Stets sind sie nicht mehr in langgestreckten Lagern, sondern in perlchnurartigen Linsenzügen vorhanden. Sie sind abgequetscht, teilweise in Lösung fortgeführt, teils auch, besonders die dolomitischen, zur Bildung von Kalksilikatgesteinen verbraucht. Reine Quarzgesteine bilden sich zu körnigen, aber doch deutlich parallelstruieren Quarziten um. Die Eisenerze werden gern zu Eisenglimmerschiefer. In stark kieseligen Eisenerzgesteinen übernimmt der Quarz die Wirkung der Durchbewegung, und das Eisenerz, kann daher als Magnetit auskristallisieren (Magnetitquarzite). Ehemalige Eruptivgesteine werden zu anscheinend holokristallinen (in Wirklichkeit holoblastischen) Gneisen. Zerbrechungen treten sehr zurück, hingegen sind rekristallisierte Gleitfasern überaus häufig. Der Typus der Gneise ist also langflaserig. Auch die Porphyroide nehmen mehr und mehr die Gestalt langflaseriger Gneißgesteine an (Feldspatglimmerschiefer, Gneißglimmerschiefer). Basische Eruptivgesteine werden oft zu amphibolitähnlichen Hornblendegneisen, bei nennenswertem Albitgehalt des Feldspates im Ausgangsgestein wandert gern ein Teil des Natrons in das Amphibolmolekül und es entstehen glaukophanreiche Amphibolite, bei hohem Natrongehalt auch eigentliche Glaukophangesteine.

Sehr interessant ist es, daß die üblichen Kontaktminerale und Kontaktstrukturen der innern Kontaktzone in der Mesozone regionalmetamorpher Gesteine nicht bestandsfähig sind. Cordierit wird in Granat + Sillimannit, Andalusit in Sillimannit umgesetzt. Scheumann³⁾ konnte dies an den regionalmetamorphen Gesteinen im Kontaktbereich des Granulitmagmas nachweisen und auch in den Glimmerschiefern, die die Orthogneißintrusionen des östlichen Riesengebirges begleiten, kann man es beobachten. Überhaupt bietet die Kontaktzone der Orthogneise, die Weinschenk (l. c.) als besondere Piezokristallisation auffaßte, viel interessantes. In den Einschlüssen

¹⁾ C. R. Fettke: The Manhattan Schist of Southeastern New York State, Ann. New York Acad. of Sciences, Bd. 23, S. 193.

²⁾ F. E. Sueß: Intrusionstektonik und Wandertektonik, Berlin (Gebr. Borntraeger), 1926.

³⁾ K. H. Scheumann, Die gesteins- und mineralfazielle Stellung der Metakiesel-schiefergruppe der südlichen Randzone des sächs. Granulitgebirgs. Abh. sächs. Ak. Mad. Wiss. th. phys. Kl. Bd. 39 (1925), Nr. III.

ungestreckter oder wenig gestreckter Partien des Gneißes kann man den Cordierit teilweise noch unverändert nachweisen, während die Glimmerschieferzonen, die den Orthogneiß ummanteln, nur noch Granat führen. Die Glimmerschiefer des Isergebirges¹⁾ gehen mit Annäherung an den Orthogneiß in höchst feinschuppig-quarzitische Muskovitschiefer mit bis stecknadelkopfgroßen Biotitporphyroblasten über, in denen man unschwer rekristallisierte Biotithornfelse erkennt, deren Biotitgehalt durch Sammelkristallisation zu großen Porphyroblasten konzentriert wurde.

Die Katazone. Das Charakteristikum der Katazone ist das gänzliche Zurücktreten der Hydrosilikate. Am längsten hält sich noch der Biotit, der in der oberen Katazone noch sehr verbreitet ist. Da, wie wir sahen, die meisten lamellaren Mineralien der kristallinen Schiefer Hydrosilikate sind, so tritt in der Katazone die Schieferung sehr zurück. In den großen Tiefen der Erde ist ja auch ein seitliches Ausweichen der Massen unter einseitigem Druck nur noch ausnahmsweise möglich. Es entstehen keine Durchbewegungen und keine Gleitfläsen. Die Wirkung des Streßes äußert sich nur in einer Parallelstellung und Gefügeregelung der einzelnen Gemengteile nach dem Riekeschen Prinzip. Kurzschuppige gneißartige Gesteine sind für die Katazone, die „Gneißformation“ der älteren Grundgebirgsforscher, bezeichnend. Serizitschiefer fehlen völlig. Muskovitschiefer sind selten, alle etwa vorübergehend entstehenden Muskovite bilden sich alsbald wieder zu neuem Feldspat um. Interessant, aber in ihrer Ursache noch nicht ganz geklärt ist die inverse Zonenstruktur der Plagioklase: Außen anorthitreich, innen albitreich (in Eruptivgesteinen ist es bekanntlich entsprechend der höheren Schmelztemperatur anorthitreicher Feldspäte umgekehrt). Wahrscheinlich ist die Erscheinung dadurch zu erklären, daß Anorthitmoleküle etwas leichter löslich sind als Albitmoleküle. Der ursprüngliche Feldspat wird daher unter den Lösungsvorgängen etwas „ausgelaugt“, es wird verhältnismäßig mehr Anorthit als Albit gelöst. Durch Wiederabsatz bildet sich aber eine Zone regenerierter Feldspatsubstanz, die aus der anorthitreicheren Lösung abgesetzt, dann entsprechend anorthitreicher ist als der nie völlig durch den Lösungsumsatz hindurchgegangene Kern. Orthoklase sind meist in der Modifikation des Mikroklines zugegen. Höchst bezeichnende Leitmineralien der Katazone sind die Pyroxene. Alle Hornblende und meist auch der ganze Biotit wird durch Pyroxen ersetzt. Der Pyroxen nimmt auch gern Alkali und für Pyroxenformel verhältnismäßig viel Tonerde in sich auf. Wenn der Rest der Tonerde als Granat ausgeschieden wird, so können als Extrem der metamorphen Katagesteine Alkalipyroxen-Granatgesteine ohne Feldspat entstehen. Es sind dies die Eklogite, von denen V. M. Goldschmidt¹⁾

¹⁾ G. Berg, Die Gesteine des Isergebirges, Jb. Preuß. Geol. Landesanst., 1922, S. 125.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Der Stoffwechsel der Erde, Videnskapselskaps Skrifter, Kristiania, I, 1922.

annimmt, daß sie in der Tiefe der Erdrinde eine ganze geochemische Zone, die Eklogitschale im wesentlichen allein aufbauen, vgl. S. 20. Granat tritt nicht mehr so ausschließlich in Porphyroblasten auf wie in der Mesozone. Die Kristallisationsschieferung nach dem Riekesehen Prinzip bedingt eine geringere Lateralbewegung der Lösungen wie in durchbewegten Gesteinen. Die Entmischung durch Lösung ist geringer. Die einzelnen Mineralien durchdringen sich. Im Kampf um den Raum läßt keines das andere zu voller Entfaltung kommen. Dementsprechend finden wir hier nicht Granatschiefer mit Einzelkristallen, sondern mehr oder weniger unreine kompakte Granatfelse. Der Menge nach ist der Granat aber in der Katazone verbreiteter als in der Mesozone. Kalke sind nur noch ganz selten, sie sind völlig durch Wollastonit- und Diopsidfels ersetzt. Die ehemaligen Eruptivgesteine gehen in kurzschuppige, z. T. fast granitischkörnige Gneise über. Ihre Umkristallisation verrät sich oft nur durch die Gefügeregelung der Quarze, die inverse Zonenstruktur der Feldspäte und die wenig auffällige parallele Anordnung der Glimmer. Granulite nach Art der zentralen Teile des sächsischen Granulitmassives (also nicht die gebänderten „Granulitschiefer“ der Außenteile) sind bezeichnend. Mittelbasische Gesteine werden zu Pyroxengranuliten, alkalireiche zu Riebeckitgranuliten. Basische Eruptivgesteine werden in Granataugitfelse oder Feldspataugitfelse umgewandelt. Olivin bleibt oft erhalten oder kann sogar regeneriert werden. Die in ihnen enthaltenen titanreichen Eisenerze bewahren, wie neuerdings Ramdohr¹⁾ zeigte, in jeder Phase der metamorphen Umwandlung in immer wechselnder Form ihren Titangehalt. Von den Erzen neigen die Manganerze ganz besonders zur Bildung von pyroxenischen und dem Olivin nahestehenden Mangansilikaten. Als Mangansilikatbildung bei etwas geringerem Druck und deutlich dynamometamorphen Wirkung beschreibt Pardee²⁾ das interessante Mineral Bementit. Solche Mangansilikatlager, die also auch in der Mesozone schon entstehen, sind aber meist in der Natur ohne künstliche Aufschlüsse durch Bergbau schwer feststellbar, weil sie an der Oberfläche stets sehr bald wieder in Manganoxidgesteine übergehen.

Die typischen Kontaktminerale Cordierit und Andalusit, namentlich ersterer, sind in der Katazone wieder bestandsfähig. Da sich auch die granitischen Tiefengesteine, wie wir sahen, in ihrem Mineralbestand wenig ändern, so können ganze Intrusionen mit ihrem Kontaktbereich in der Katazone erhalten bleiben und nur feine strukturelle Unterschiede verraten uns die völlige Umkristallisation der Gesteinsmassen.

¹⁾ P. Ramdohr, Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit und Eisenglanz. Festschrift zum 150jährigen Jubiläum der Bergakad. Clausthal, 1925.

²⁾ J. T. Pardee, Deposits of manganese ore in Montana, Utah, Oregon and Washington. U. S. Geol. Surv. Bull. 725 C S. 234.

4. Diaphthorese.

Wenn ein metamorphes Gestein, das in einer unteren Tiefenzone metamorphosiert wurde, durch gebirgsbildende Prozesse in eine höhere gehoben wird, so ist damit natürlich ebenso wie bei der Versenkung in Gebiete von hohem Druck und hoher Temperatur eine Störung des physikalisch-chemischen Gleichgewichtes verbunden und das Gestein wird bestrebt sein, sich diesen neuen Gleichgewichtsverhältnissen anzupassen. Es erfolgt dann eine Metamorphose in umgekehrtem Sinne, die man als retrograde Metamorphose oder Diaphthorese bezeichnet. Man sollte nun meinen, daß jedes Gestein einer größeren Tiefenzone, sobald es gehoben wird oder die Erdoberfläche sich ihm durch Erosion der überlagernden Schichten nähert, diaphthoritisch umgewandelt würde. Die Erfahrung lehrt aber, daß die in der Tiefe bei hohem Druck und hoher Temperatur gebildeten Mineralien sich auch beim Nachlassen des Druckes und der Temperatur über Zeiträume unverändert halten, die selbst für geologische Begriffe reichlich lang sind, und daß sie meist erst den Agenzien der Verwitterung an der Oberfläche selbst zum Opfer fallen. Andernfalls würden wir ja niemals Gelegenheit haben, die in der Tiefe gebildeten kristallinen Schiefer durch Augenschein kennen zu lernen. Diaphthorese tritt im allgemeinen nur dann ein, wenn durch eine kräftige Durchbewegung Anlaß zu einer erneuten Rekristallisation des Gesteins unter anderen Bedingungen als die, welche bei seiner ersten Metamorphose geherrscht haben, gegeben wird. Als diaphthoritisch wird man solche Gesteine nicht bezeichnen, die etwa erst einer kontaktmetamorphen Umwandlung im inneren Kontakthof, dann eine Dynamometamorphose in geringer Tiefenstufe ausgesetzt waren, obwohl die dabei eintretende Zerstörung des Cordierits und Andalusites insofern eine retrograde Metamorphose ist, als diese Mineralien, wie wir sehen, in der Katazone stabil sind und hier auch ohne eigentliche Kontaktmetamorphose entstehen können. In diesem Falle wird man besser von Polymetamorphose sprechen.

Diaphthoresen sind vor allem in den Alpen weit verbreitet und von hier durch F. Becke¹⁾ auch zuerst beschrieben worden. Die Gneise des Kellerjochs bei Schwaz in Tirol haben z. B. einen phyllitischen Habitus, die Feldspäte sind aber Karlsbader Zwillinge von Mikroklin, die mehr oder weniger zu Serizit zerrieben sind, dazwischen finden sich Chloritschmitzen, die deutliche Reste großer Biotittafeln enthalten, aus denen sie hervorgegangen sind. Stark serizitisierte Feldspäte und chloritisierte Glimmer (NB. in dem von Verwitterungserscheinungen völlig freien Gesteinspartien) sind für Diaphthorite besonders bezeichnend. Typische diaphthoritische Bildungen, sind auch die Gesteine, die F. E. Sueß²⁾ von der Grenze zwischen dem mol-

¹⁾ Becke, F. Über Diaphthorite. Tscherm. Min. Mitt. Bd. 28 (1909), S. 369.

²⁾ F. E. Sueß, Beziehungen zwischen dem moldanubischen und dem moravischen Grundgebirge. Verh. K. K. Geol. Reichsanst., 1908, S. 395.

danubischen und moravischen Schiefergebiet beschreibt. An der Basis einer großen Überschiebung hat sich hier aus Gneismaterial der einen Schieferprovinz ein Glimmerschiefer mit Kennzeichen, die sich den Gesteinen der andern Provinz nähern, herausgebildet.

Diaphthoritisch ist in gewissem Sinne die Umwandlung des Olivins der Flasergabbros in Hornblende oder bei Gegenwart von Feldspat in Granat. Der Granat der Eklogite geht in der Mesozone in ein Gemenge von Hornblende und Feldspat oder Biotit und Feldspat über. Auch die Umwandlung des Augites von Katagesteinen zu Hornblende in der Mesozone ist hier zu erwähnen. Eine der alltäglichsten Diaphthoresen ist die Chloritisierung von Amphiboliten an jüngeren Spalten und Ruschelzonen, die im Amphibolit erst in größerer Oberflächennähe (nach Hebung oder tiefgreifender Erosion) entstanden sind.

Die Feldspäte der Katazone sind meist von einheitlichem Feinbau. Es sind Mikrokline und Plagioklase mittlerer Zusammensetzung. Geraten sie in die Mesozone, so pflegen sie sich zu entmischen. Aus dem schwach natronhaltigen Mikroclin entsteht Mikropertith oder Mikroclinperthit, oft auch Schachbrettalbit, die Plagioklase entmischen sich zu Albit + Anorthit, von denen letzterer aber alsbald in Zoisit übergeht (aus Gabbro werden Zoisitamphibolite). Die an Stelle der Feldspäte tretenden Zoisit-Albitlinsen bleiben dabei oft ganz weiß, weil die bei der Saussuritisierung besprochene Einwanderung von eisenhaltigem Epidot aus den chemischen Gemengteilen hier meist nicht eintritt. Im Gegenteil können stark saussuritische Flasergabbros in Zoisitamphibolite mit reinweißen Zoisitlinsen übergehen. In der Epizone werden alle Feldspäte gleichmäßig zu Serizit (basische Plagioklase zu Serizit + Zoisit) diaphthoritiert.

C. Allometamorphe Vorgänge mit Stoffzufuhr.

1. Injektionsmetamorphose.

Die einfachste Form der Metamorphose mit Stoffzufuhr ist die Injektionsmetamorphose, die darin besteht, daß ein Magma bei seiner Intrusion sein Nebengestein auf allen Spalten, Schichtflächen und Schieferungsflächen so vollkommen durchdringt, daß aus Magma und Nebengestein, aus intrudierendem und intrudiertem Material eine völlig neue Gesteinseinheit, ein Mischgestein („Migmatit“), entsteht, in dem man oft selbst unter dem Mikroskop die Grenzen der beiden Komponenten nicht mehr deutlich feststellen kann.

Die Ursache, weshalb in manchen Fällen Injektion in anderen Vordringen des Magmas in einfach verlaufenden Grenzen stattfindet, ist darin zu sehen, daß während der Intrusion in ersterem Fall intensive Faltungsvorgänge

stattfinden, die das Nebengestein aufblättern und zerspalten. Scheumann¹⁾ spricht daher von Kinetometamorphose. Wesentlich ist aber dabei auch vor allen Dingen, daß die Intrusion in großer Tiefe unter beträchtlichem hydrostatischem Druck stattfindet. Dieser starke Druck verhindert die Abspaltung der Gasphase, so daß mit allmählicher Entziehung eines Teiles der schwerflüchtigen Komponente durch beginnende Erstarrung an leichtflüchtigen Bestandteilen reiche Restmagmen, also aplitische und pegmatische Granit-, Diorit- usw. -Schmelzflüsse entstehen./ Solche Restmagmen sind außerordentlich dünnflüssig und stehen unter großer innerer Dampfspannung (eben weil die Gasphase nicht entweichen kann). Beide Eigenschaften machen sie, worauf Goldschmidt²⁾ besonders hinwies, zur Intrusion auch in die feinsten Spältehen und Schichtfugen besonders geeignet.

Der Grad der Durchdringung ist oft außerordentlich stark. Gangtrümer von Material des injizierenden Gesteins (fast stets ist es natürlich granitischer Natur) bis herab zu 1 mm Mächtigkeit durchziehen das Gestein netzförmig nach allen Richtungen. Vor allem aber dringt das Magma auf den Schichtungs- oder Schieferungsfugen ein und durchweicht das Nebengestein derart, daß nur noch ein Drittel oder ein Viertel des neu entstandenen Gesamtgesteins dem nicht magmatischen Anteil angehört, „injection lit-par-lit“. Ganz deutlich sieht man oft, wie die konkordante Intrusion zwischen die Schichtblätter ihren Ausgang von diskordanten Spalten, die als Zufuhrkanäle dienten, genommen hat. Pegmatitische und aplitische Ausbildung des Intrusionsmaterials hat man oft dicht neben einander. Ältere Gangtrümer sind aplitisch, jüngere pegmatitisch, oder die beiden Salbänder einer größeren Intrusion sind aplitisch, die Mitte pegmatitisch. Auch das Umgekehrte ist beschrieben worden³⁾, daß aplitische Gänge beiderseits ein pegmatitisches Salband haben. Dies ist wohl auf eine allmähliche Erweiterung der Spalten während der Erstarrung zurückzuführen, die an den sich zurückziehenden Seitenwänden eine gasreichere Magmenphase sozusagen ansaugte. Sehr gewöhnlich ist die Erscheinung, daß eine einzelne Intrusion, ein Gangtrum oder eine zwischen die Schieferblätter eingeschaltete Magmalage im Streichen aus Aplit in Pegmatit und weiterhin in feldspatführenden und reinen Quarz übergeht. Zahlreiche sehr gute Abbildungen typischer Injektionsgesteine gibt P. Niggli⁴⁾ in seinem Lehrbuch der Gesteinsmetamorphose.

¹⁾ K. H. Scheumann, Das kinematische Moment in dem Prozeß der Metamorphose des sächs. Mittelgebirges. Zschr. f. Kristallographie, Bd. 56 (1921), Heft 4.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Die Injektionsmetamorphose im Stavanger-Gebiet. Vidensk. Selsk. Skr., I, Math. nat. 1920, No. 10.

³⁾ G. Berg, Die Magnetiseisenerzlagerstätte von Schmiedeberg im Riesengebirge, Jb. der Pr. Geol. L.-Anst., 1902.

⁴⁾ U. Grubenmann — P. Niggli, Die Gesteinsmetamorphose, I, Berlin (Borntraeger), 1924.

Es sind sogar Fälle beobachtet und z. B. von W. Fehr¹⁾ aus dem Oberwallis beschrieben worden, daß dasselbe Gestein nacheinander zwei verschiedenen Injektionsmetamorphosen unterlegen hat und zwar im vorliegenden Falle zuerst einer solchen durch Dioritaplit, dann einer solchen durch Granitaplit und -pegmatit.

Neben allmählicher Zunahme der Azidität kommt auch allmähliche Zunahme des Wassergehaltes vor. Den Granulit des sächsischen Mittelgebirges faßt Scheumann²⁾ als ein extrem wasserarmes aplitisches Magma auf. Der Al-Überschuß und das wenige FeMg bilden daher nicht Biotit, sondern Granat. Das ganze Granulitgebirge ist aber immer aufs neue magmatisch durchtränkt worden, später jedoch von wasserreicheren Typen granitischer Restmagmen. Der Granat und der Cordierit, der reichlich in den Nebengesteinen der ersten Intrusion entstand, wandelt sich dann in Biotit um. Dabei kann man beobachten, daß das Ca des Granates die umliegenden Plagioklase in anorthitreichere Feldspäte umsetzt. Das Nebengestein des Granulites ist nicht nur Sediment, sondern oft selbst ein älteres Eruptivgestein, z. B. ein Gabbroschiefer. Scheumann³⁾ nennt derart entstandene Gesteine Orthomigmatite.

Häufig findet man in der Natur Fälle, in denen das Nebengestein eines Granitmagmas von Feldspat und Quarz + Feldspat in zahllosen kleinen Linsen und Einzelkristallen durchsetzt ist, ohne daß man im einzelnen eine Zufuhr von Magmamaterial zu jedem einzelnen Feldspatauge feststellen kann. Es ist dies die von den Franzosen, besonders von Barrois⁴⁾ und Lacroix⁵⁾ zuerst beschriebene „Feldspatisation“ oder „Granitisation“ des Nebengesteines (der Begriff Feldspatisation wird fälschlich auch für Fälle gebraucht, in denen sich unter der Einwirkung einfacher Thermometamorphose Feldspat aus den Bestandteilen des Nebengesteines neu entwickelt hat). In manchen Fällen mögen die Feldspataugen Reste ursprünglich zusammenhängender Intrusionsbänder sein, die durch nachträgliche dynamometam-

¹⁾ W. Fehr, Injektions- und Intrusionserscheinungen im zentralen Teil der südlichen Gneise des Aarmassivs. Schweiz. Min. Petr. Mitt., Bd. 2 (1922), S. 331.

²⁾ Scheumann l. c. sowie H. Becker, Die neuen Arbeiten zur Geologie von Sachsen, Geol. Rundschau, 1926 (17), S. 353.

Scheumann, Die Gesteins- und mineralfazielle Stellung der Metakieselschiefergruppe der südlichen Randzone des sächsischen Granulitgebirges, Abh. math. phys. Kl. Sächs. Ak. d. Wiss., Bd. 39.

³⁾ Scheumann, Über Intrusiv-, Injektions- und Assimilationsverband des Granulites mit Derivaten der Peridotit-Gabbro-Amphibolithreihe im sächs. Granulitgebirge. Zschr. f. Kristallographie, 1922 (Bd. 57), Heft 5.

⁴⁾ Ch. Barrois, Mémoires sur le granite de Rostrenen, ses apophyses et ses contacts. Ann. Soc. Géol. du Nord, Lille, 1884.

⁵⁾ A. Lacroix, Le granite des Pyrénées et ses phénomènes de contact. Bull. Serv. Carte Géol. France, 64 (1898) S. 302.

morphe Durchbewegung, welche vielleicht durch Rekristallisation verdeckt sein kann, außer Zusammenhang geraten und linsenförmig abgequetscht sind. In vielen Fällen kann man aber nicht umhin, einen Transport des Feldspatmaterials durch Lösungen anzunehmen. Ein derartiger Lösungstransport ganz entsprechender Art liegt übrigens in den Quarzknauern vor, die in allen Arten von Schiefeln, Phylliten sowohl als Glimmerschiefeln allorts zu beachten sind und hier oft der Zufuhr aus einem Magma (vgl. die Eruptivquarze Baumgärtels S. 154), oft aber auch sekretionär dem benachbarten Gestein selbst entstammen.

Die Möglichkeit der Feldspatbildung aus Restlösungen eines Granits ist nicht ganz leicht zu erklären, da die Feldspäte in den gewöhnlichen pneumatolytischen Lösungsabsätzen stets nur einen Teil der Absätze bilden und von großen Mengen von Quarz und vor allem von Bor-, Fluor- usw. -Mineralien begleitet werden, die in den feldspatisierten Gesteinen keine große Rolle spielen. Verständlich wird uns der Vorgang durch die Tatsache, daß die Feldspatisation meist an extrem muskovitreiche Granitmagmen gebunden ist. Solche Muskovitgranite entstehen, wie Goldschmidt¹⁾ zeigte, dann, wenn die Hydrolyse des Orthoklases schon vor der Erstarrung so groß ist, dass Muskovit ausgeschieden wird. Es handelt sich also um Magmen, deren zum größten Teil aus Wasser bestehende Gasphase am Entweichen verhindert wird, ein Zustand, der in großer Erdtiefe, in der, wie wir sehen, die Injektionsmetamorphose und Feldspatisation gern eintritt, die Regel sein wird. Da nun der Muskovit weniger Alkali als der Orthoklas enthält, so muß in diesem Falle die Restlauge des Granites wesentlich alkalireicher sein als im normalen Falle,* wenn alles Alkali-Aluminiumsilikat in der Form von Feldspat auskristallisiert. Die Restlauge für den in großer Tiefe gebildeten Muskovitgranit sind also 1. reich an Alkali, 2. reich an Wasser und daher 3. in bezug auf die sonst in Restlaugen angereicherten Elemente recht stark verdünnt. So wird es möglich, daß sie beim Zusammentreffen mit dem im sedimentären Nebengestein ein Überschuß vorhandener Aluminiumsilikate (Ton oder in Glimmerschiefeln Granat und Muskovit) zur Feldspatbildung Veranlassung gibt. Die Feldspatisation kann ziemlich weit in das Nebengestein hinausgreifen, denn wir wissen aus experimentellen Versuchen, daß sich Alkalifeldspäte auch bei einer Temperatur von wenig über 400° noch bilden können. Durch eine Feldspatisation von Seiten eines alkalireichen Magmas erklärt auch R. Brauns¹⁾ die Entstehung der Sanidinite unter den Einschlüssen des Laacher-See-Gebietes. Sie bestehen aus Alkalifeldspat mit Cordierit, Spinell und Korund, müssen also durch Alkalizufuhr in großer

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Über die metasomatischen Prozesse in Silikatgesteinen. Die Naturwissenschaften, 1922, Heft 7.

²⁾ R. Brauns, Über Laacher Trachyt und Sanidinit. Sitzber. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde. Bonn, Naturw. Abt., 1911.

Tiefe aus einem sehr tonerdereichen Sediment entstanden sein. Diese Umwandlung bezeichnet Brauns als Pyrometamorphose.

Die innige Durchdringung vom Magma und Sediment, die bei der Injektionsmetamorphose stattfindet, hat natürlich weitgehende chemische Reaktionen zwischen beiden im Gefolge, die fast immer auf einen Ausgleich des chemischen Unterschiedes hinwirken.

Dringt das granitische Magma in basische Gesteine ein, so wird es selbst basischer. Hornblendeführung der Aplite, die zwischen Amphibolite injiziert sind, ist eine überaus häufige Erscheinung. Sehr oft nimmt das Magma auch einen Tonerdeüberschuß auf und scheidet diesen dann bei seiner Erkaltung meist als Granat, in größerer Tiefe unter Umständen auch als Cordierit, wieder aus. Auch wohl entwickelte, rosarote Andalusitkristalle wurden vielfach z. B. in einem Pegmatitband zwischen Hornfelsen am Kontakt des riesengebirgischen Granites gefunden. In die Nebengesteinsblätter zwischen dem Magma wandern vielfach durch örtliche Feldspatitisation im Kleinen einzelne Feldspatkristalle ein. Verquarzungen sind häufig zu beobachten, oft auch dicht am Magma Ausscheidungen von Biotit (vgl. Teil II S. 000), und natürlich ist auch Turmalin in einzelnen Säulchen häufig zu beobachten.

Bildung der Migmatite.

Die Injektion in großer Tiefe bringt es mit sich, daß das Nebengestein, das schon durch seine geothermische Tiefenlage eine hohe Temperatur hat, unter dem Einfluß des Magmas, von dem es nach allen Richtungen durchsetzt wird, zu schmelzen beginnt. Die Erweichung der Nebengesteinsscholle wird oft in ganz sinnfälliger Weise durch die sog. *ptygmatische Faltung*¹⁾ angezeigt, die dadurch entsteht, daß unter einer vielleicht nur geringen und örtlichen Anisotropie der Druckwirkungen die schmalen Aplitinjektionen in der erweichten Nebengesteinsmasse gekröseartig zusammengefaltet werden.

Die Erweichung des Nebengesteins kann bis zu dessen vollkommener Schmelzung führen. Durch Diffusion zwischen den beiden Magmen werden dann die Grenzen ganz unscharf. Es entstehen die von Sederholm als nebulitisch bezeichneten Gesteine. Oft sind die ursprünglichen Injektionsräume noch in ihnen zu sehen, so daß ganz unscharf begrenzte Bänderungen oder Durchhaderungen einer an Quarz und Feldspat reicheren Masse in einer dunkleren, an femischen Gemengteilen reicheren Masse liegen (streifige Gneise, Adergneise „Arterite“). Reste schwerer schmelzbarer Einlagerungen des ursprünglichen Nebengesteins liegen wohl noch als scharfeckige Einschlüsse in dem schlierigen, verschwommen fleckigen Mischgestein.

¹⁾ J. J. Sederholm, Über ptygmatische Faltungen. N. Jb. f. Min. usw. Beil.-B. 36 (1913), S. 491.

Sederholm¹⁾ nimmt sogar an, daß in sehr großen Erdtiefen bloß durch die Wirkung der geothermischen Tiefenstufe, Sedimente oder ältere Tiefengesteine irgend welcher Entstehung wieder zum Schmelzen kommen und erneut Eruptivgesteine bilden können (Palingenese), weil von Finnland bis tief nach Südschweden hinein solche nebulitische und arteritische Gneise weit verbreitet sind und diese doch nicht wohl von einem Magmaherd injiziert und angeschmolzen sein können. Es ist in der Tat verständlich, daß durch palingenetische Aufschmelzung (Anatexis) Gesteine vom Typus der Nebulite und Arterite entstehen mußten. Andererseits ist der Vorgang wohl nur dann möglich, wenn das aufschmelzende Gebiet zumindest aus einer Mischung von Eruptivgesteinen und Sedimenten besteht, denn reine Sedimente sind in der Regel durch den Zyklus Verwitterung + Sedimentation so stark in vorwiegend tonige, kalkige und quarzige Materialien entmischt und der Alkalien so stark beraubt, daß aus ihnen ein neues Eruptivgestein nicht wieder entstehen kann. Nur bei Arkosen, Grauwacken usw. wären solche Vorgänge verständlich, oder man müßte eine wesentliche Zufuhr von Alkalien annehmen, was dann wieder auf eine Wirkung irgend eines aufquellenden Magmas hinaus käme.

Eine bemerkenswerte Hypothese zur Erklärung der Entstehung von Adergneisen hat neuerdings Holmquist²⁾ aufgestellt. Er nimmt an, daß von den Bestandteilen eines älteren, in große geothermische Tiefenstufe geratenen Gesteines sich zuerst diejenigen Komponenten zu einem Schmelzfluß vereinigen, die zusammen ein granitisches Eutektikum bilden, so daß also aus einem beliebig zusammengesetzten Sediment, sofern es nur überhaupt etwas Alkali neben SiO_2 und Al_2O_3 und vielleicht auch $(\text{CaMg})\text{O}$ enthält, bei etwa $800-900^\circ$ ein granitpegmatitischer Schmelzfluß ausschwitzen könnte, der dann auf Spalten und Schichtfugen die ganze Gesteinsmasse durchsetzt und so mit dem ungeschmolzenen Sedimentrest Adergneise und verwandte Gesteine bilden kann. Er bezeichnet diesen Vorgang als Ultrametamorphose.

2. Pneumatolytische Kontaktmetamorphose.

Wir hatten bereits im III. Teil dieses Buches von den verschiedenen pneumatolytischen Restlösungen gesprochen, die bei der Erstarrung des Magmas ausgeschieden werden können, wir hatten die Mineralassoziationen kennen gelernt, die sich in offenen Spaltensekretionen aus diesen Lösungen absetzen

¹⁾ J. J. Sederholm, Om Palingenesen i den Sydfinska Skärgården. Geol. Fören, Stockholm, 1912.

Ders., Die regionale Umschmelzung (Anatexis) erläutert an typischen Beispielen. Internat. Geol. Kongr., Stockholm, C. v. Bd. I, 1912.

²⁾ P. J. Holmquist, Om pegmatit palingenes och ptygmatiske veckning. Geol. Fören. Förh., 1920, S. 191 und 1921, S. 612.

können und darauf hingewiesen, daß, wenn diese Lösungen sich diffus im Nebengestein verteilen, sie mit diesem in chemische Reaktion treten und weitgehende metasomatische Verdrängungen verursachen oder allerlei Neubildungen in ihm erzeugen können.

Man nahm früher an, daß bei der Pneumatolyse die Elemente, welche aus dem Magma, sei es in die Gangspalten, sei es diffus in das Nebengestein auswandern, als Halogenverbindungen zumeist dampfförmig gewandert seien. Die allmählichen Übergänge zwischen pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungen haben uns aber gezeigt, daß auch in den an Halogenen reichen Exhalationen das Wasser, sei es in kritischer, sei es in überkritischer Form, eine große Rolle gespielt haben muß. Wenn man nun nach der alten Auffassung viele der auswandernden Stoffe und insbesondere die in ungeheuren Mengen auswandernde Kieselsäure und das Eisen als flüchtige Fluoride sich in Bewegung gesetzt denkt, so müßten im weiteren Umkreis saurer Eruptivmassen enorme Mengen von Fluoriden abgesetzt und insbesondere alle Kalksteine in Flußspat umgesetzt sein. Foshag¹⁾ hat daher darauf hingewiesen, daß die Temperatur des kritischen Punktes durch Lösungsgeossen sehr weit heraufgesetzt wird. Besonders stark löslich werden bei dem kritischen Punkt diejenigen Stoffe sein, die selbst einen hohen Dampfdruck bei dieser Temperatur haben, also die leicht flüchtigen Bestandteile des Magmas oder die „Mineralisatoren“. Je mehr Mineralisatoren zugegen sind, um so stärker wird der kritische Punkt heraufgesetzt. Foshag sieht daher die Wirkung dieser Stoffe weniger in dem Transport der schwerflüchtigen Elemente (Eisen, Silizium, Zinn usw.) in der Form leichtflüchtiger Verbindungen als darin, daß sie das Wasser bei einer Temperatur weit über seinem kritischen Punkt noch flüssig erhalten und ihm dadurch eine sehr hohe Lösungskraft für die weniger leichtflüchtigen Elemente verleihen.

Am ausführlichsten hat wohl Goldschmidt²⁾ die Rolle der magmatischen Exhalationen bei der Kontaktmetamorphose behandelt. Er zeigt, daß die Kontaktmetasomatose im wesentlichen darauf hinzielt, durch Entziehung gewisser Elemente aus dem Magma und deren Zufügung zum Nebengestein Magma und Nebengestein einander anzugleichen, was ja bei der schon besprochenen Feldspatiation ganz augenfällig geschieht (umgekehrt wirkt Diaphthorese wie die Verwitterung im Sinne einer Betonung der Extreme).

Goldschmidt²⁾ hat auch gezeigt, daß die Kontaktmetasomatose nicht nur an Kalksteinen wirkt, sondern auch vielfach und in hohem Maße Silikate verdrängt.³⁾

¹⁾ W. F. Foshag, Processes in Contact metamorphism. Econ. Geol., 1926, S. 194.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, Kristiania, 1911.

³⁾ V. M. Goldschmidt, Über die metasomatischen Prozesse in Silikatgesteinen, die Naturwissenschaften, 1922, Heft 7.

Er hat auch als erster versucht, den Prozeß der Metasomatose vom Standpunkt der physikalischen Chemie zu erörtern und insbesondere das Massenwirkungsgesetz auf diese Vorgänge anzuwenden und dadurch die metasomatische Verdrängung schwerlöslicher Stoffe z. B. der Silikate erklärlich zu machen. Nach dem Gesetz von der Massenwirkung muß, wenn der Stoff a durch eine Lösung von b in den Stoff c umgewandelt werden soll, und wenn die chemische Formel $xa + yb = ze$ lautet

$$\frac{(\text{Löslichkeit von a})^x \cdot (\text{Konzentration von b})^y}{(\text{Löslichkeit von c})^z} = k$$

konstant sein oder es muß

$$\text{Konzentration von b} = \sqrt[y]{\frac{(\text{Löslichkeit von c})^z}{(\text{Löslichkeit von a})^x}} \cdot k$$

sein. Hieraus geht hervor, daß die Konzentration von b einen gewissen Minimalwert haben muß, der außer von Druck und Temperatur abhängig ist von der Löslichkeit von c und von a. Je größer die Löslichkeit des zu verdrängenden Stoffes a ist, um so kleiner ist die nötige Minimalkonzentration, je größer die Löslichkeit des Endproduktes c, um so größer muß die nötige Minimalkonzentration sein. Es erfolgt also bei der Metasomatose immer am leichtesten die Umwandlung eines leichtlöslichen Körpers in einen schwerlöslichen. Ein schwerlöslicher Körper bleibt von der metasomatischen Wirkung aber nur solange völlig unberührt, als die Konzentration der metasomatisch wirkenden Lösung den für ihn gegebenen Minimalwert nicht übertrifft. Theoretisch kann durch die Wirkung großer Lösungsmengen (die „Massenwirkung“) auch ein sehr schwer löslicher Körper verdrängt werden, sobald nur die Konzentration der verdrängenden Lösung die für den Prozeß gegebene Minimalgrenze überschreitet.

Man ersieht hieraus, daß theoretisch die Verdrängung jedes Gesteines durch Lösungen eines Mineralen möglich ist, daß aber leichtlösliche Gesteine, in erster Linie also Karbonatgesteine, der Metasomatose ungleich leichter unterliegen als schwerlösliche, also etwa Silikatgesteine. In einer wechselnden Schichtfolge von Kalksteinen und Schiefern können also Kalksteine fast vollkommen verdrängt sein, wenn die Schiefer eben die ersten Spuren metasomatischer Beeinflussung erkennen lassen.

Die Stellen, an denen in einem Kontaktbereich metasomatische Verdrängung einsetzt, hängt in hohem Maße von den Zirkulationswegen der metasomatisch wirkenden Lösungen ab. Zumeist werden Spalten den magmatischen Restlösungen ihren Weg ins Nebengestein gewiesen haben. Von diesen aus breiten sie sich aber gern auf Schichtfugen seitwärts aus. Insbesondere an der Grenze leichtlöslicher oder poröser leicht durchströmbarer Schichten gegen wasser-

undurchlässige dringt die metasomatische Wirkung gern vor. Es ist auch keineswegs nötig, daß etwa die querschlägigen Zuführungsspalten selbst eine Mineralausscheidung führen. Weil erzführende Spalten oft zu finden sind, suchte man früher zum Beweis der metasomatischen, „epigenetischen“ Bildung von Erzlagerstätten immer nach den Zuführungsgangspalten, und wenn man solche nicht finden konnte, hielt man dies für einen Beweis gegen die metasomatische Entstehung. Wir wissen aber jetzt, daß selbst taube „Zubringerspalten“ nicht vorhanden zu sein brauchen. Die Lösungen können ein wenig reaktionsfähiges Gestein ohne sichtbare metasomatische Wirkung auf allen kleinsten Poren und Interstizien durchwandern und dann doch ein stark reaktionsfähiges vollkommen verdrängen, so daß man eine kompakte Schicht des Verdrängungsproduktes zwischen unveränderten Sediment- oder Schieferschichten vor sich hat (selektive oder auswählende Metasomatose).

Im großen und ganzen werden aber die kontaktmetasomatischen Wirkungen immer lokaler Natur, d. h. auf einzelne Stellen oder einzelne Streifen des Kontakthofes beschränkt sein, während die gewöhnliche thermische Kontaktmetamorphose regional wirkt und große Gebiete völlig gleichmäßig verändert.

Schon bei der Besprechung der von einem erkaltenden Magma ausgehenden pneumatolytischen Exhalationen war auf S. 168 nach der Zusammenstellung, die Goldschmidt in seinem Werk über die Kontaktmetamorphose im Christianiagebiet gibt, die verschiedenen Arten der Metasomatose, die wir in Kontaktbereichen finden können, zusammengestellt. Im folgenden sollen sie in etwas vereinfachter Anordnung einzeln besprochen werden.

a) Kontaktmetamorphose mit Alkalizufuhr.

Weitaus die häufigste Form dieser Metamorphose ist die Zufuhr von Natron aus dem Magma. Sie ist natürlich in erster Linie an natronreiche Alkalimagmen, Natronsyenit und Natrongranit gebunden, aber sie ist auch für den Kontaktbereich basischer Eruptivgesteine bezeichnend. Mit reichlicher Natronzufuhr ist z. B. die übliche Kontaktmetamorphose an intrusiven Diabasgesteinen, die Adinolbildung, verbunden. Sie wurde vor allem durch Milch¹⁾ eingehend studiert.

Es erscheint durchaus erklärlich, wenn die Restmagmen der an Kalknatronfeldspaten reichen basischen Magmen das Natron als vorwiegendes Alkali enthalten und dieses daher in der pneumatolytischen Kontaktmetamorphose an das Nebengestein abgeben. Im einzelnen sind die Vorgänge bei der Adinolbildung trotz der sorgfältigen Untersuchungen Milchs noch wenig geklärt. Man weiß nur, daß die Adinole wesentlich mehr Na und SiO₂ enthalten als die phyllitischen Schiefer, aus denen sie wahrscheinlich hervor-

¹⁾ L. Milch, Über Adinolen und Adinolschiefer des Harzes. Zschr. d. Geol. Ges., 1917, S. 349.

gegangen sind und daß in ihnen Albit in außerordentlich feiner Verteilung eine große Rolle spielt.

Sehr viel deutlicher kann man eigentliche Albitisierungen an natronreichen sauren Tiefengesteinen beobachten. Sundius¹⁾ und Geijer²⁾ beschreiben sie von dem Kontakthofe der intrusiven Keratophyrgesteine des Kiruna-gebietes. Im Grünstein (regionalmetamorphen Diabas) ist hier bisweilen der basische Labrador unter völliger Formerhaltung in Albit übergeführt worden. Auch Orthoklase im Nebengestein natronreicher Eruptivgesteine können durch Alkaliaustausch in Albit (Schachbrettalbit) umgesetzt werden. An den Jolithmagmen des Fengebietes in Thelemarken geht die Natronzufuhr sogar so weit, daß Quarz unter Addition von Na und Al zu Natronfeldspat umgewandelt wird. Aus quarzreichen Graniten entstehen dann quarzfreie Natronsyenit-artige Gesteine („Fenite“). Brögger³⁾ beschrieb diese Syenitisierung und nannte sie Fenitisierung. Viel leichter noch als die Überführung von Kalk- oder Kalifeldspat in Natronfeldspat erfolgt die Überführung von Eisenmagnesiumsilikaten in Natronpyroxen, die Ägirinisierung. Man findet Verdrängung von Biotit durch Ägirin an den schon mehrfach erwähnten Einschlüssen der Laacher-See-Gesteine. Haardt⁴⁾ beschrieb solche Vorgänge aus der Gegend von Gerolstein. Von Madagaskar wird die Imprägnation an Quarziten mit Riebekit erwähnt. Auch Glaukophangesteine können wohl auf diese Weise entstehen.

Eine erhebliche Kalizufuhr ins Nebengestein aus muskovitgranitischen Magmen wurde schon im vorhergehenden Abschnitt bei Gelegenheit der „Feldspatiation“ erwähnt. Gar nicht selten ist auch eine Kalizufuhr zu den Eisenmagnesiumsilikaten, die sich als Neubildung von Biotit geltend macht. Die Amphibolsilikate älterer basischer Eruptiva sind im Granitkontakt nicht selten ganz oder teilweise in Biotit umgewandelt. Durch Kalizufuhr und Neubildung von Biotit ist offenbar auch die Erscheinung zu erklären, daß öfters die Biotithornfelse dicht am Eruptivgestein eine ganz extrem biotitreiche Zone von $\frac{1}{2}$ bis 2 cm Dicke führen.

Lithionzufuhr ist meistens mit der Zufuhr von Halogeniden verbunden. Die Umwandlung der Gesteine neben den Zinnerzgängen und im Kontaktbereich der zinnerzführenden Granite, die „Greisenbildung“ ist sehr oft z. B. in Zinnwald im Erzgebirge mit einer sehr starken Neubildung von Lithionglimmer verbunden. Auch die metasomatische Ausbildung von Lithionturmalin (Rubellit) im Kalkstein wäre hier zu erwähnen.

¹⁾ N. Sundius, Zur Frage der Albitisierung im Kiruna-gebiete. Geol. Fören. Förk., 1916, S. 446.

²⁾ P. Geijer, Geology of the Kiruna-District, Stockholm, 1910.

³⁾ Brögger, Das Fengebiet in Telemark. Videnskap Selskapets Skr. Mat. nat. Kl. 1920 Nr. 9.

⁴⁾ W. Haardt, Die vulkanischen Auswürflinge und Basalte am Killerkopf bei Rockeshill i. d. Eifel. Jb. Kgl. Pr. Geol. L.-Anst., 1914, II, S. 177.

b) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Fluor und Bor.

Kräftige Zufuhr von Fluor aus den an leichtflüchtigen Mineralien reichen Granitintrusionen ist eine sehr häufige Erscheinung. Sie äußert sich in erster Linie in einer Umwandlung der Feldspäte in ein feinfaseriges Aggregat von Topaskristallen, seltener entstehen großkristalline spätige Topasbildungen, kristalloblastisch im veränderten Gestein (z. B. die Pyknite von Altenberg i. Erzgebirge), oder Topasdrusen in einem lockerkörnigen Umwandlungsprodukt (Schneckenstein bei Auerbach). Fluoritbildung zeigt sich sehr häufig in kontaktmetamorphen Kalksteinen, seltener tritt sie auch in metamorphosierte Silikatgesteinen auf (Lithionit-Fluorit-Greisen von Zinnwald). Bemerkenswert ist es, daß als neugebildetes Magnesiasilikat in kontaktmetamorphen dolomitischen Kalken sehr oft der fluorhaltige Humit auftritt. Der geringe Fluorgehalt und der hohe Kieselsäuregehalt dieser Neubildung zeigt uns, daß das Silizium nicht im wesentlichen in der Form von Fluorsilizium zugeführt worden sein kann, sondern daß das Fluor nur eine geringe Beimengung zu den Kieselsäurerestlösungen des Magmas gewesen ist, andernfalls müßte unbedingt sehr viel Flußspat neben dem Humit entstanden sein (vgl. S. 548).

Eine Zufuhr von Bor zum Nebengestein eines Granites macht sich zumeist als Neubildung von Turmalin, als Turmalinisierung, geltend. Die Zahl der Fundorte, an denen turmalinreiche Gesteine im Granitkontakt auftreten, ist überaus groß. Meist hat sich der Turmalin auf Kosten von Feldspat oder von dem im Gestein vorhandenen Muskovit oder Serizit gebildet. Aus flaserigem Muskovitquarzit gehen nicht selten deutlich lagenförmige Quarzturmalingesteine hervor.

Die Verdrängung des Feldspates durch Turmalin beginnt oft von den Spalttrissen des Mineralen aus, wie es sehr schön an einigen Abbildungen des Aufsatzes von Groothoff¹⁾ über die Gesteine von Billiton zu sehen ist.

Die Beziehung zwischen Turmalinisierung und Pegmatitbildung wird recht deutlich durch ein Profil klar gelegt, das Kemp²⁾ beobachten konnte. Ein Pegmatitgang wird nach Art der Leitergänge von quergestellten Quarztrümmern durchsetzt, die sich beiderseits ein Stück weit ins Nebengestein hinein erstrecken. Hier im Nebengestein sind die Quarztrümmer von randlichen Turmalinisierungszonen begleitet. Also erfolgte erst die Intrusion des Pegmatites und erst nach dessen Erhaltung traten Lösungen auf, die im wesentlichen Quarz absetzten, deren Borgehalt aber durch Reaktion mit den Mineralien des Nebengesteines Turmalin bildete. Auffällig ist es, daß die Feldspäte des Pegmatites, die doch bei der Turmalinisierung schon verfestigt waren, nicht ebenfalls der Borpneumatolyse unterlagen.

¹⁾ Groothoff, Eenige merkwaardige Gesteenten van Billiton. Verh. Geol. Mijnbouw kundig Genotsch. Geol. Ser. III, S. 89.

²⁾ J. F. Kemp, The pegmatites. Econ Geol., 1924, 2. 717.

Mit der Zufuhr von Bor und Fluor ist in sehr vielen Fällen auch eine solche von Zinn und Wolfram verbunden. Die meisten Zinn- und Wolframlagerstätten werden von topasierten oder turmalinisierten Gesteinen begleitet.

Ein etwas selteneres Produkt der Kontaktmetamorphose unter Zufuhr von Bor ist Axinit. Großartige Axinitisierungen beschreibt Lacroix¹⁾ aus der Kontaktzone der Granite in den Pyrenäen. Die hier aus Kalksteinen gebildeten Axinitgesteine bezeichnet er als Limurite. Aus Diabaskontaktthöfen des Harzes (Mägdesprung) wird ebenfalls Axinitbildung erwähnt, während Slavik und Fišer²⁾ bei Listiř Datholithfelse in der Kontaktaureole eines Diabases feststellten. Auch das eisenreiche Borosilikat Ludwigit ist im Bereich pneumatolytischer Kontaktmetamorphose gefunden worden.

c) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Kieselsäure.

Die Zufuhr von Kieselsäure bei der Kontaktmetamorphose ist eine so alltägliche Erscheinung, daß sie sehr oft gar nicht beachtet wird. Eine geringe Erhöhung des Kieselsäuregehaltes von Silikatgesteinen, die sich meist in der Neubildung von Quarz, seltener in der Neubildung kieselsäurereicherer Silikate geltend macht, ist auch wenig auffallend. Deutlich wird die Kieselsäurezufuhr meist erst dort, wo Karbonatgesteine der Umwandlung verfallen sind. Der in jedem Kontaktthof auftretende Übergang von Kalksteinen in Diopsid, bei Eisengehalt Hedenbergitskarn, bei Magnesiagehalt in Wollastonitfelse oder Humitgesteine, welch letztere schnell in Serpentine übergehen, zeigt uns die reichliche Kieselsäurezufuhr aus dem erstarrenden Magma. Oft mag freilich ein Teil der Kieselsäure auch durch Entziehung aus den begleitenden silikatischen Sedimenten in die Restlösungen und mit ihnen in den Kalk gekommen sein. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß das Magma selbst beträchtliche Mengen von Kieselsäure abgibt, da auch Kalk-einschlüsse, die rundum von Magma umgeben sind, in Kalksilikat übergehen.

Sehr oft entstehen in den Kalksilikatgesteinen auch aluminiumhaltige Silikate. Soweit der Kalkstein schon vor der Metamorphose eine Tonbeimengung hatte, ist dies leicht erklärlich. Wir sehen aber Alumosilikate auch in ganz reinen Kalksteinen unter der Wirkung der Kontaktmetamorphose entstehen und müssen daraus schließen, daß auch Al in beträchtlicher Menge aus dem Magma auswandern kann. Da sich auch Feldspat aus unzweifelhaft magmatogenen Lösungen in Gangspalten bilden können, ist diese Annahme wohl berechtigt. In welcher Form das Al in Lösung ist, wissen wir nicht, zu der Annahme, daß es etwa als AlF_3 gelöst sei, ist wenig Grund vorhanden (man denke an die Seltenheit des Kryolithes in pneumatolytischen Mineral-

¹⁾ A. Lacroix, Les phénomènes de contact de la Chertolithe et de quelques ophites des Pyrénées. Bull. Serv. géol. France 1894, 995, Vol. VI, 42.

²⁾ Slavik, F. u. J. Fišer, Datholith von Listiř bei Beroun. Zentralbl. f. Min., 1903, S. 229.

paragenesen). Wenn wir früher darauf hinweisen konnten, daß SiO_2 in wasserreichen Komplexmolekülen im Magma zugegen ist, so wird es am wahrscheinlichsten sein, daß das Al in der Mehrzahl der Fälle in komplexen Alumokieselsäuremolekülen im Sinne Vernadskys¹⁾ in den Restlösungen enthalten ist.

In den kontaktmetamorphen Kalken ist das Aluminium zumeist in der Form von Granat gebunden, doch kommen gelegentlich auch kalkhaltige Glimmer (Margarit) vor. Der Magnesiagehalt des Kalkes nimmt, wenn er mit viel Aluminium gebunden ist, gern die Form des Phlogopites an.

d) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Eisen und Magnesia.

Die Zufuhr von Eisen in der Kontaktzone wird uns sinnfällig bewiesen durch das häufige Vorkommen von Magnetitlagerstätten auch in der Nähe außerordentlich eisenarmer Eruptivgesteine z. B. stark saurer Granit. Über die Art, in welcher Form das Eisen in den Restlösungen enthalten ist, herrscht noch wenig Klarheit. Daß der Transport nicht als Eisenfluorid stattfand, wie man früher auf Grund der Experimente Daubrees anzunehmen geneigt war, zeigt auch hier wieder das starke Zurücktreten der Fluoride in der Paragenesis der Kontakteisenerzlager (Per Geijer hat erst kürzlich sehr entschieden darauf hingewiesen). Foshag spricht in der S. 548 bereits zitierten Arbeit die Vermutung aus, daß das Eisen als Hydrosilikat gelöst gewesen sei. But~~x~~ler²⁾ hat weiter die Annahme gemacht, daß das Eisen vielleicht als Karbonat gewandert ist. Er macht darauf aufmerksam, daß die Kontaktzone meist sehr reich an Eisensesquioxid sind, während sowohl in den Eruptivgesteinen wie in den nichtmetamorphen Nebengesteinen meist Eisenoxydulsilikate oder -Karbonate vorwiegen.

Der Chemismus der Kontaktmetamorphose in Karbonatgesteinen zeigt uns, daß große Mengen von CO_2 frei werden. Nun besteht aber die Gleichung



Alle Exhalationen von Eruptivgesteinen in Kalksteine müssen in dem heißesten Nebengestein eine Zone mit freiem CO_2 (richtiger mit hohem Partialdruck von CO_2 vgl. S. 126) durchziehen, in der dann reichlich Gelegenheit von Fe_3O_4 aus dem FeO sowohl der Karbonate wie der Silikate gegeben ist. Bemerkenswert ist, daß auch das häufigste Eisensilikat der inneren Kontaktzone der Andradit ein Kalkeisengranat ist, in dem Fe in der Sesquioxidform enthalten ist, während sich mehr abseits vom Eruptivgestein in den Skarnen auch reichlich Eisenoxydulsilikate, bzw. Kalk- oder Magnesiasilikate mit

¹⁾ W. Vernadsky, Zur Theorie der Silikate. Zschr. f. Kristallographie, 1901 (Bd. 34), S. 37—66.

²⁾ B. S. But~~x~~ler, A suggested explanation of the ferric oxyde content of limestone contact zones. Econ. Geol. 1923, 398.

Eisenoxydgehalt finden. Hier verläuft obige Gleichung also von rechts nach links.

Wir können daher im Gebiet pneumatolytischer Kontaktmetamorphose mit Eisenzufuhr nach Buttler drei Zonen erwarten: I zu innerst die Magnetit-Eisenglanz-Andradit-Zone, II eine Kalksilikatzone, in der eine mehr reduzierende Atmosphäre geherrscht hat (Zone der Regenerierung des in I gebildeten CO zu CO₂) in der sich dann auch die großen Sulfidmassen ansammeln und zu äußerst ein an Verkieselungen reiche Zone, in der die Temperatur auch nicht mehr zur Reaktion



ausreicht und in der nur noch Verkieselungen als Wirkung der SiO₂-Abgabe des Magmas auftreten. Mit Abkühlung des Eruptivgesteines wandern dann diese Zonen nach innen. Es findet eine schwächere Sulfidimprägnation der Magnetite und Andraditskarne statt, der zuletzt in einigen Fällen eine schwache Verkieselung folgt.

Eine Manganzufuhr aus dem Eruptivgestein in den Kontakthof ist selten sicher nachgewiesen. In vielen Fällen, in denen man manganreiche Eisenerzlager oder eigentliche Manganerzlager im Kontaktbereich findet, besteht begründeter Verdacht, daß primäre Manganerzlager im Nebengestein schon vor der Metamorphose enthalten waren. Mit Bestimmtheit darf man wohl den hohen Mangangehalt der Gesteine nahe am Kontakt, den man bei Aarvold-Grorud findet nach Goldschmidt (l. c. Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet) als aus dem Magma zugeführt auffassen.

Ein ungewöhnlicher Vorgang ist die Magnesiazufuhr aus dem Magma, zumal wenn dieses granitischer Natur, also außerordentlich magnesiaarm ist. Früher hielt man sie überhaupt nicht für möglich und führte die Bildung von Magnesiasilikaten immer auf primären Mg-Gehalt des metamorphosierten Gesteines zurück. Eskola¹⁾ zeigte jedoch, daß bei Orijärvi im südlichen Finnland ein quarzitisches Gestein (Leptit) durch Zufuhr von Mg in Cordierit-Antophyllitgestein umgewandelt wird. Die kalkhaltige Hornblende benachbarter Amphibolite ist in FeMg-Hornblende (Cumingtonit) verwandelt.

Analoge Veränderungen konnte bald darauf Geijer¹⁾ im Falungebiet in Schweden nachweisen. Sundius²⁾ beschrieb die Umwandlung von Alkalifeldspat in Biotit durch Mg-Zufuhr. Wahrscheinlich ist die Magnesiazufuhr in

¹⁾ P. Eskola, Om sambandet mellan kemisk og mineralogisk sammensætning hos Orijärvitraktens metamorfe bergarter. Bull. Comm. Géol. Finl. No. 44 (1913).
Ders., Om metasomatiska Omvandlingar i Silikatbergarter. Norsk Geol. Tidskr. VI (1921), S. 89.

²⁾ P. Geijer, Falutraktens Berggrund och Malmfyndigheter. Sver. Geol. Undersök., Ser. C, No. 275 (1917).

³⁾ N. Sundius, Ätvidabergstraktens Geologi och Malmfyndigheter. Sver. Geol. Undersök. Serie C, No. 306 (1921).

Silikatgesteine viel häufiger als man früher annehmen konnte. Es ist auch recht wahrscheinlich, daß die Bildung von an Magnesiasilikaten reichen Kalksilikatgesteinen, Ophikalziten und Magnesiasaskarnen unter Magnesiazufuhr vor sich geht. Die Möglichkeit wird sehr plausibel durch die Beobachtung von Goldschmidt¹⁾, daß es leichtlösliche Magnesiahydrosilikate nach Art eines Magnesiumwasserglases gibt. Für die Wahrscheinlichkeit eines Mg-Gehaltes der Restlösungen spricht auch die epigenetische Entstehung der alpinen Spatmagnetit, die von Redlich²⁾ auf das Entschiedenste verfochten wird. Zu beachten ist allerdings, daß Dolomitisierung und Magnesitisierung raumsparende Prozesse sind und daher in großen Tiefen auch ohne Kontaktwirkung bzw. schon vor der Kontaktwirkung eintreten könnte. Überhaupt ist die Raumfrage bei der pneumatolytischen Kontaktmetamorphose noch ein ziemlich ungeklärtes Kapitel. Die meisten Zufuhren aus dem Magma sind natürlich mit Volumenzunahme der metamorphosierten Nebengesteine verbunden und diese ist in großen Tiefen zunächst unwahrscheinlich. Offenbar findet gleichzeitig mit der Zufuhr des einen eine Abfuhr anderer Stoffe statt (bei dem Vorgang $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist dies ja von vornherein gegeben). Die ersten Versuche und Berechnungen, die in dieser Richtung angestellt wurden, sprechen für Volumenkonstanz bei der Kontaktmetamorphose mit Stoffzufuhr.

Kalkzufuhr, die sicherlich aus magmatischen Restlösungen stammt, dürfte sehr selten sein. Vielleicht ist die Überführung von Glimmer in Epidot, die man bisweilen beobachten kann, hierher zu rechnen.

e) Kontaktmetamorphose mit Sulfidzufuhr.

Die Sulfidzufuhr und Sulfidimprägnation durch Restlösungen von Eruptivgesteinen haben wir schon im III. Abschnitt dieses Buches eingehend beschrieben. Die pneumatolytische Phase ist im allgemeinen noch arm an Sulfidbildungen, die in größerer Menge erst in der hydrothermalen Phase eintreten. Auch die auf S. 555 verzeichnete Anschauungen B. S. Butlers gehen dahin, daß die Sulfidbildung einer äußeren bzw. späteren Phase des Kontakthofes angehört. Die Sulfide pflegen die Kontaktminerale der inneren Kontaktzonen zu verdrängen. Die Lösung, die die Hauptmasse der Sulfide herbeibrachten, standen also mit den Bodenkörpern der pneumatohydatischen Restlösungen nicht mehr im chemischen Gleichgewicht. Da der Schwefel meist an die ebenfalls zugeführten Schwermetalle gebunden ist, so findet eine Reaktion zwischen den Silikaten des Nebengesteines und dem Schwefelgehalt der Restlösung nicht statt und auch beim Zusammentreffen

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Über die metasomatischen Prozesse in Silikatgesteinen. Die Naturwissenschaft, 1922, H. 7, S. 3.

²⁾ K. A. Redlich, Über das Alter und die Entstehung einiger Erz- und Magnetitlagerstätten, Jb. K. K. Geol. Reichsanst., 1903, S. 285.

von Sulfidlösungen mit Kalkstein findet zwar Verdrängung, aber keine Wechselersetzung statt. Der Kalk geht als solcher in Lösung und die Sulfide werden als solche abgesetzt. Nur bei der Propylitisierung, die später bei den hydrothermalen Metamorphosen zu besprechen ist, tritt eine Reaktion zwischen Silikaten und Sulfiden bzw. H_2S statt.

Goldschmidt (Silikatmetasomatose S. 5) weist auf die häufige Assoziation zwischen Kiesimprägation und sekundärer Graphitbildung in eisenreichen Silikatgesteinen hin. Er nimmt an, daß vielleicht eine Graphitbildung etwa aus einem Gehalt an CS_2 oder $CO S$, der in den sulfidführenden Restlösungen enthalten ist, zugleich mit der Sulfidausscheidung stattfinden könnte. Butlers Annahme einer CO -Bildung im innersten und einer daraus resultierenden reduzierenden Atmosphäre im mittleren Kontaktbereich gibt vielleicht eine einfachere Erklärung der Erscheinung. Man hat überhaupt die Bildung größerer Graphitlagerstätten durch Umwandlung von Kalkstein und Dissoziation bzw. Reduktion der freiwerdenden CO_2 zu erklären versucht. Auch von den Graphitpegmatiten nimmt man zum Teil an, daß sie ihren Kohlenstoffgehalt aus durchbrochenen kohlenstoffreichen Sedimenten entzogen haben. Höchstwahrscheinlich ist der primäre Kohlenstoffgehalt, zumal in sauren Eruptivgesteinen nur gering.

f) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Chlor.

Eine Zufuhr von Chlor aus dem Eruptivgestein findet ohne Zweifel vielfach statt. In erster Linie sind es aber die basischen Eruptivgesteine, die diese Wirkung hervorbringen. Das bezeichnendste Produkt der Chlorpneumatolyse ist der Skapolith. Skapolithisierung im Kontaktbereich ist mehrfach beschrieben worden, besonders aber ist sie bezeichnend für die ziemlich schmalen Veränderungszonen zu beiden Seiten von Gabbropegmatiten und den ihnen verwandten Bildungen. Vogt¹⁾ hat zuerst diese Vorgänge besprochen. Neuerdings²⁾ weist er auf die z.T. in regionaler Verbreitung auftretende Skapolithisierung in der Gegend von Odegarden hin, die dort mit einer weitgehenden Hornblendisierung von Diabass und Olivin verbunden ist. Er bezeichnet die entstehenden Hornblende-Skapolith-Gesteine direkt als „Skapolithgneise“. Sundius (l. c.) beschreibt ebenfalls regionale Skapolithisierungen aus dem Gebiet von Kiruna und Emmons und Calkins³⁾ beschreiben von Philipsburg Montana skapolithreiche Kontaktlagerstätten. Bei Grua im Kristianiagebiet findet sich im Kontaktbereich des Nordmarkites, also eines sauren Eruptivgesteins, eine vollkommen skapolithisierte Diabas-

¹⁾ J. H. L. Vogt, Beiträge zur genetischen Klassifikation der durch magmatische Differentiationsprozesse und der durch Pneumatolyse entstandenen Erzvorkommen. Zschr. prakt. Geol. 1895.

²⁾ J. H. L. Vogt, Magmas and igneous ore deposits. Econ. Geol., 1926, S. 323.

³⁾ Calkins u. Emmons, Geology and ore deposits of the Philipsburg quadrangle. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 78.

intrusion und bei Aarvold Grorud im gleichen Distrikt findet sich Skapolith in Kalksilikateinschlüssen. Auch aus Finnland wird durch Laitakari¹⁾ Skapolithbildung in Skarnen und kontaktmetamorphen Kalken beschrieben.

Daß die Skapolithbildung im wesentlichen in der Addition eines NaCl oder NaSO_4 -Moleküls an das Albitmolekül der Plagioklase und eines CaSO_4 Molekules an das Anorthitmolekül besteht, wurde schon im Abschnitt III erwähnt. Seltener sind Additionen von Na_2CO_3 (Karbonatmarialith) und CaCO_3 (Karbonatmejonit). Die Skapolithe gehen also auf sehr einfache Weise unmittelbar aus den Plagioklasen hervor.

Eine der Skapolithisierung ganz analoge Umbildung ist die Sodalithisierung des Nephelins, die allerdings meist eine autometamorph-pneumatolytische NaCl -Zufuhr ist und aus Kontaktbereichen wohl noch nicht beschrieben wurde (vgl. S. 513).

g) Kontaktmetamorphose mit Zufuhr von Phosphorsäure.

Daß Phosphorsäure in vielen Fällen und oft in großer Menge in den Restmagmen und Restlösungen der Eruptivgesteine enthalten ist, steht fest. Wir kennen Apatitausscheidungen in Granitpegmatiten und vor allem in Gabbropegmatiten. Daß die Phosphorsäure aber weit hinaus wandert und größere chemische Umsetzungen mit dem Nebengestein eintreten, ist nicht sehr häufig der Fall. Eine Phosphatisierung von Silikatgesteinen ist nicht bekannt, wenigstens keine magmatogene (Phosphatisierung von Schiefen unter Guanolagern wurde schon beschrieben). Bekannt ist hingegen die metasomatische Verdrängung von Kalkstein durch Apatit am Kontakt mit Gabbrogesteinen. Die großen Apatitlagerstätten im südlichen Kanada sind solcher Entstehung. Der dortige Apatit ist im Gegensatz zum Chlorapatit der südnorwegischen Gabbropegmatite ein Fluorapatit wie derjenige der Granitpegmatite.

3. Hydrothermale Metamorphose.

Unter der hydrothermalen Metamorphose wollen wir nicht alle chemischen Umsetzungen zusammenfassen, die im weiteren Umkreis von Eruptivgesteinen in deren Nebengestein durch warme wässrige Lösungen hervorgebracht werden. Ein großer Teil dieser Wirkungen geht rein sekretionär auf Spalten oder in Zerrüttungszonen vor sich und wurde bereits im III. Abschnitt beschrieben. Die wichtigsten Neubildungen dieser Art sind die Erzgänge und entsprechend den verschiedenen Erzganggruppen findet man auch Mineralparagenesen, die nicht durch Sekretion (Spaltenfüllung), sondern durch Verdrängung des Nebengesteins vor sich gegangen sind. Diese metasomatischen hydrothermalen Minerallagerstätten gehören in weiterem Sinne natürlich

¹⁾ A. Laitakari, Le gisement de calcaire cristallin de Kirmoniem. Bull. Com. Geol. de Finl. 46 (1916).

auch zur magmatogenen Gesteinsmetamorphose mit Stoffzufuhr, aber, wie schon bei Besprechung der Sulfidzufuhr unter pneumatolytischen Verhältnissen gesagt wurde, findet bei der Metasomatose von Sulfiden meist nur eine einfache Verdrängung ohne chemische Wechselersetzung statt. Es hat dies seinen Grund darin, daß Schwefel fast niemals mit Karbonaten und nur ganz vereinzelt (in den Skapolithen und den Mineralien Nosean und Hauyn) mit Silikaten zu komplexen Verbindungen zusammentritt.

Als hydrothermale Metamorphose wollen wir nur diejenigen Vorgänge bezeichnen, die eine Änderung des Mineralbestandes der schon bestehenden Gesteine durch die heißen, Erze oder andere Mineralien herzubringenden Lösungen verursacht. Die „Umwandlung des Nebengesteins“¹⁾ von Erzgängen oder hydrothermal metasomatischen Lagerstätten. Eine sehr ausführliche Beschreibung aller Prozesse der hydrothermalen Metamorphose und insbesondere petrographische Beschreibung der daraus entstandenen Produkte einschließlich der pneumatolytischen Zinnerzlagerstätten umgewandelten Gesteine wurde vom Verfasser²⁾ in der Mikroskopischen Untersuchung der Erzlagerstätten gegeben. •

a) Propylitisierung und Alunitisierung.

Diese beiden Arten der Nebengesteinsumwandlung nehmen eine gewisse Sonderstellung ein, denn sie sind an Sulfidlagerstätten vulkanischer, also oberflächennaher und doch perimagmatischer Natur gebunden. In erster Linie bewirken sie eine Umwandlung der eben erkalteten Teile des Eruptivgesteines selbst, aus dessen tieferen Regionen die Lösungen aufsteigen. In gewissem Sinne kann man sie also auch der Autometamorphose zurechnen. Niggli bezeichnet sie recht treffend als autohydrothermal.

Mit dem Namen Propylit bezeichnete man zuerst bestimmte Gesteine des siebenbürgischen Erzgebirges, welche nach früherer Ansicht unveränderte Eruptivgesteine darstellten und als älteste magmatische Eruption die vulkanischen Vorgänge des Gebietes „eröffneten“. Erst später erkannte man, daß die Propylite sich sekundär aus den umgebenden normalen andesitischen Gesteinen gebildet haben.

Propylitisierungen kennt man von den verschiedensten Erzgangdistrikten, doch scheinen es fast immer Gänge der „Jungen Goldsilberformation“ zu sein, welche derartige Nebengesteinsveränderungen bewirkten. Meist sind es Andesite oder Quarzandesite (Dazite), die der Umwandlung anheimfielen.

¹⁾ Der früher dafür gebrauchte, recht treffende Ausdruck Thermalmetamorphose ist für rein lagerstättenkundliche Abhandlungen, in denen die verschiedenen Arten der Metamorphose nur zum geringen Teil erwähnt werden, ganz brauchbar. Für unsere Zwecke wird er wegen Anklang des Wortes an Thermometamorphose besser vermieden.

²⁾ G. Berg, Die mikroskopische Untersuchung der Erzlagerstätten, IV, Berlin (Bornträger), 1915, S. 169—194.

Man kennt aber auch propylitisierte Trachyte und Liparite, als Seltenheit auch propylitisierte Basalte.

Verursacht wird die Propylitisierung offenbar durch alkalische, an H_2S oder Alkalisulfiden reiche Lösungen. Sie ergreift zuerst die femischen Gemengteile insonderheit Hornblende und Augit. Letzterer wird zuerst uralisiert, dann gehen beide in ein Chloritaggregat über. Am empfindlichsten für die beginnende Umsetzung ist der Hypersthen, der dort, wo er im Gestein vorkommt, stets zu allererst die propylitische Einwirkung erkennen läßt. Unmittelbar nach der Hydratation verfallen die Eisenmagnesiasilikate einer Umwandlung in FeS_2 , am widerstandsfähigsten zeigt sich dabei der Biotit. Es bildet sich ein dicker Pyritrand um die Hornblenden, der auch dann erhalten bleibt, wenn die Chloritisierung über die Grenzen des ursprünglichen Eisenmagnesiasilikates hinausgewuchert ist und die umgebende Grundmasse ebenfalls ergriffen hat. Außerdem wird das ganze Eisenmagnesiasilikat von feinen Pyritausscheidungen durchstäubt. Der Titangehalt wird oft als Titanit in den meisten Fällen aber als TiO_2 fixiert. Lindgren¹⁾ weist darauf hin, daß sich der Titangehalt, soweit er aus dem Biotit stammt, bei der Propylitisierung nicht als Rutil, sondern als Anatas ausscheidet. Höchst bezeichnend für die Propylitbildung ist die Entstehung kleiner porphyroblastischer Pyritkriställchen im Gestein. Der Eisengehalt des Pyrites wird, wie schon die Pyritisierung der Eisenmagnesiasilikate zeigt, dem Gestein entnommen und nur der Schwefel wird zugeführt. Vor allem wird der Magnetit des Ursprungsgesteines in Schwefelkies umgewandelt.

Die Grundmasse der Andesitgesteine setzt sich bei der Propylitisierung in ein körniges Gemenge von Quarz, Chlorit, Epidot, Kalzit, Zeolithen und z. T. auch von neugebildetem adularartigem Feldspat (bald Orthoklas, bald Albit) um. Die Feldspatneubildung beweist uns den Alkaligehalt der propylitisierenden Lösungen und das oft auffällige Überwiegen von Adular zeigt, daß insbesondere Kalizufuhr und Basenaustausch von Natron gegen Kali stattfindet. Im übrigen widerstehen die Feldspäte der Propylitisierung recht lange. Erst wenn die Eisenmagnesiasilikate schon weitgehend zersetzt sind, beginnen sie sich zu trüben. Bisweilen geht allerdings die Feldspatzersetzung auch recht schnell vor sich und führt dann zur reichlichen Bildung von Zeolithen (hier berührt sich die Propylitisierung mit der Umsetzung der basischen Gesteine in den Lagerstätten mit ged. Kupfer vom Typus Oberer See). Lazarevicz²⁾ glaubt daher die Propylitisierung in zwei Gruppen trennen zu können, eine zeolithische ohne Kiesbildung und eine pyritische. Es scheint aber, daß man die erstere, die auch nicht unbedingt an die Nähe der Erzlager-

¹⁾ W. Lindgren, Metasomatic processes in fissure veins. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 1903.

²⁾ Lazarevicz, Die Propylitisierung, Kaolinisierung und Verkieselung und ihre Beziehungen zu den Lagerstätten der propylitischen Jungen Gold- Silber-Gruppe. Zschr. f. Geol., 1913, S. 345.

stätten gebunden ist, als Zeolithisierung ganz von der Propylitisierung im engeren Sinne abtrennen muß. Sie ist eine rein autometamorphe postvulkanische Hydratation.

Die chemische Untersuchung der Propylite zeigt folgendes Bild. MgO und MnO werden meist ziemlich vollständig fortgeführt, auch CaO nimmt stark ab, falls nicht eine nennenswerte Karbonatbildung eingetreten ist. P_2O_5 und TiO_2 bleiben fast unverändert. Na_2O nimmt meist ein wenig ab. K_2O steigt oft, aber nicht immer, stark an, bisweilen nimmt aber auch dieses Element ab. Fe_2O_3 und FeO nehmen meist trotz der starken Pyritbildung noch etwas ab, ein Beweis mehr, daß keine Zufuhr von fertig gebildetem Eisensulfid, sondern nur eine solche von H_2S stattgefunden hat. Gelegentlich können also bei der Propylitisierung sämtliche Oxyde abnehmen. Die Kieselsäure wird dadurch stark angereichert und in extremen Fällen bleibt sie allein als kompaktes, pyrithaltiges Quarzgestein zurück.

Die Grenze zwischen der Propylitisierung und der später zu besprechenden Serizitization ist nicht immer scharf, besonders dann, wenn zugleich reichliche Karbonatbildung eintritt. Serizitreiche Propylite zeigen chemisch meist eine starke Zunahme des Kaligehaltes.

Die Alunitisierung ist mit der Propylitisierung nahe verwandt und tritt oft gemeinsam mit ihr auf. Sie entsteht ebenfalls durch schwefelhaltige Lösungen, aber nicht durch alkalische, Schwefelwasserstoff führende, sondern durch saure, Schwefelsäure führende. Auch sie ist eine bezeichnende Begleiterin junger vulkanischer Erzbildungen, man findet sie aber oft auch abseits von den Erzen in weit ausgedehnten Gebieten. Gelegentlich kann man sie als Wirkung postvulkanischer, nur sehr schwach erzhaltiger Solfataren beobachten. Oft ist auch mit ihr eine Neubildung von Pyrit verbunden. Sehr wahrscheinlich ist sie nur eine oberflächennahe Fazies der Propylitisierung derart, daß der H_2S -Gehalt der Thermen, noch ehe er auf das Gestein wirken konnte, in H_2SO_3 bzw. H_2SO_4 übergeführt worden ist.

Sehr genaue Untersuchungen der Alunitisierung verdanken wir Ransome¹⁾ Mg Ca Na K nehmen meist ab, S in der Form von SO_3 und FeS_2 stark zu, der Eisengehalt bleibt im wesentlichen erhalten.

Bei der Alunitisierung sind stets die Feldspäte am stärksten umgewandelt neben Alunit und Quarz oder Opal bildet sich aus ihnen etwas Kaolinit und oft auch Diaspor. Die alunitreichen Querschnitte der ehemaligen Feldspäte kann man bisweilen noch pseudomorphosenartig in der alunitäreren Grundmasse erkennen. Die Stelle, wo die eisenreichen Silikate lagern, kennzeichnen sich durch besonders starke Anreicherung von Pyrit. Gips und Anhydrit sind, wo es sich um Umwandlung kalkhaltiger Gesteine handelt, charakteristische Begleiter des Alunites.

¹⁾ Ransome, The Geology and Ore Deposits of Goldfield, Nevada. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. No. 66 (1909).

Eine Kombination der Alunitisierung mit der Karbonatzufuhr ist wegen des sauren Charakters der Lösungen ausgeschlossen, doch tritt sehr häufig Verrieselung durch Fortlaugung aller Oxyde als Extrem der Alunitisierung ein.

b) Serizitisierung und verwandte Vorgänge.

Die Serizitisierung, eine der gewöhnlichsten Einwirkungen hydrothermaler Lösungen auf das Nebengestein der Thermalspalten, wurde zuerst von Groddeck¹⁾, dann unter Zuhilfenahme schwererer Lösungen durch Stelzner²⁾ und im Dünnschliff sehr genau durch Lindgren (l. c.) untersucht.

Die Serizitisierung bringt, wenn sie nicht mit sehr starker Kalizufuhr verbunden ist, in den Sedimenten meist wenig Veränderung hervor, da diese Gesteine von Haus aus viel Serizit enthalten. Hier wird nur der Chlorit zu Serizit umgewandelt, wodurch das Gestein gebleicht und sein Eisengehalt stark verringert wird.

In kristallinen Gesteinen wird besonders der Feldspat zersetzt, und auch der Biotit wandelt sich schnell in Serizit um. Die Serizitisierung des Feldspats dringt nicht von außen, etwa auf Spaltrissen in das Mineral ein, sondern die Umwandlung erfolgt spontan, indem sich allenthalben im Innern einzelne Serizitschüppchen bilden, deren Zahl zunimmt, bis die ganze Feldspatmasse verdrängt ist. Auch die Kalknatronfeldspäte, selbst deren basischere Glieder bis hinauf zum Labrador können unter entsprechender Kalizufuhr in Serizit übergehen. Doch kennt man auch Fälle, z. B. von der Alaska-Treadwell-Mine, in dem selbst der reine Albit eines Natronsyenites nicht in Serizit übergeht, sondern durch Quarz + Karbonat verdrängt wird.

Die Eisenmagnesiumsilikate zerfallen erst zu einem eisenreichen Chlorit, werden dann aber durch Serizit + Karbonat verdrängt. Das Endprodukt der Serizitisierung ist ein kryptokristallines Gemenge von Quarz, Serizit und Karbonat. Das Karbonat wird sehr oft nachträglich mehr oder weniger vollkommen ausgelaugt, wogegen aus den benachbarten Erzgängen die Sulfide einwandern und sich in kleinen Trümchen oder allseitig ausgebildeten Kristallen ansammeln. Man findet in dieser Form je nach der Natur der benachbarten Erzlagerstätten Pyritkristalle, Arsenkieskristalle, Kupferkies-Trümchen oder auch Argentit in feinen Häuten zwischen den Flasern schiefriger Serizitmassen. Eine Neubildung von Pyrit unter Benutzung des Eisengehaltes im Ursprungsgestein, wie wir sie bei der Propylitisierung kennen lernten, ist bei der Serizitisierung nicht zu beobachten, höchstens werden in extremen Fällen der Sulfideinwanderung die Magnetitkörner des Eduktes pyritisiert.

Die Natur der Lösungen, die die Serizitisierung verursachen, wird durch

¹⁾ v. Groddeck, Zur Kenntnis einiger Serizitgesteine, welche neben und in den Erzlagerstätten auftreten. N. Jb. Beil. Bd. 2, 1882.

²⁾ A. Stelzner, Studien über Freiburger Gneise und ihre Verwitterungsprodukte. N. Jb. 1884, I, S. 27.

die starke Beteiligung von Karbonaten und durch die gelegentliche Kalizufuhr deutlich bezeichnet. CO_2 und K_2O (bzw. K_2CO_3) war der wichtigste Lösungsinhalt. Bezeichnend ist es, daß Fe^* , Mg und Ca bei der Serizitisierung in Karbonat übergeführt werden. Die sehr starke Serizitisierung an den Kupfererzgängen von Mitterberg¹⁾ ist mit einer Ausscheidung allseitig entwickelter Braunspatrhomboeder im serizitisierten Nebengestein verbunden. Hier ist auch der Alkaligehalt der Lösung so stark gewesen, daß selbst der Quarz ganz deutlich serizitisiert ist. Lange Serizitschläuche dringen wie eine krankhafte Wucherung von außen her in den Quarz ein. Auch andernorts findet man deutliche Korrosionen des Quarzes im serizitisierten Gestein. Vom chemischen Standpunkt entspricht die Serizitisierung einer vollkommenen oder fast vollkommenen Auslaugung des Natrons, CaO nimmt stets beträchtlich ab, MgO und FeO nehmen meist ab, der Kaligehalt nimmt zu, teilweise nur durch relative Anreicherung, oft aber auch durch Zufuhr. SiO_2 wird stark angereichert, CO_2 in großer Menge zugeführt.

Verwandt mit der Serizitisierung ist die wesentlich seltenere Biotitisierung. Sie ist offenbar bei höherer Temperatur als jene vor sich gegangen und zeigt gewisse Beziehungen zur Turmalinisierung, sowie auch zur Propylitisierung (Sulfidneubildung aus femischen Gemengteilen), doch spielt stets das Vorhandensein von CO_2 eine große Rolle. Spurr beschreibt sie aus der Gegend von Gold Creek. Ein Diorit mit 75% Hornblende wird hier in ein Gestein aus 45% Quarz, 22% Biotit, 20% Karbonat und 13% oxydischen und sulfidischen Erzen umgewandelt. Lindgren²⁾ beschreibt Biotitisierung von Roßland in British Columbia. Zuerst werden dort die Hornblenden in Biotit umgewandelt, dann werden auch die Feldspäte zersetzt und stark mit Erz imprägniert. Das Endprodukt ist ein Quarz-Biotit-Gemenge von auffallend hornfelsartiger Struktur. Nach Vogt³⁾ hat auch an den Kupfergängen von Thelemarken zuerst eine Biotitisierung, die Bildung eines Biotitgreisens stattgefunden. Erst später ist der Feldspat in Serizit und Quarz, der Biotit in Serizit und Epidot zerfallen, so daß das Endprodukt der Thermalmetamorphose trotz des Turmalingehaltes der Gänge ganz den Eindruck einer Serizitisierung macht. Die Umwandlung einer ehemaligen Biotitisierung in eine Serizitisierung würde sich durch das Sinken der Lösungstemperatur sehr einfach erklären und zeigt wieder, daß Biotitisierung ein heißthermales Analogon der Serizitisierung ist.

Ein vollkommenes Gegenstück zur Serizitisierung ist die Paragonitisierung, die Killig⁴⁾ von Schwarzenberg im Erzgebirge beschreibt. Wie

¹⁾ O. Buttmann, Die Kupferkieslagerstätte von Mitterberg. Diss. Freiberg, 1913.

²⁾ W. Lindgren, Metasomatic Processes in Fissure veins. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 1903.

³⁾ J.H.L. Vogt, Zur Klassifikation der Erzvorkommen. Zschr. prakt. Geol., 1895, S. 149.

⁴⁾ Fr. Killig, Über eine Umwandlung von Phyllit in ein dichtes Paragonitgestein von den Korundlagerstätten am Ochsenkopf in Sachsen. Zentralbl. f. Min., 1913, S. 203.

die Serizitisierung in extremen Fällen auf einer Kalizufuhr beruht, finden wir hier eine Natronzufuhr, durch die das tonerdereiche Nebengestein in Paragonit umgewandelt wird. Die Chlorite und Eisenerze des ursprünglichen Gesteins sind vollkommen ausgelaugt (offenbar als Karbonat), nur ihr Titan-gehalt ist in Form kleiner Rutilnadelchen angehäuft.

Die Paragonitisierung ist offenbar ein seltener Vorgang. In vielen Fällen mag sie allerdings übersehen, und wenn keine genaue chemische Untersuchung neben der mikroskopischen herging, als Serizitisierung beschrieben worden sein. In der Regel führt indessen starke Natronzufuhr auch bei niederen Temperaturen offenbar zur Albitbildung, während im Fall der Kalizufuhr Orthoklas nur bei hoher Temperatur entsteht. Starke Natronzufuhr, nicht mit Paragonit- sondern mit Albitbildung, zeigt sich z. B. an den Goldquarz-
gängen des südöstlichen Alaska. Amphibolitische Nebengesteine sind hier in Albit + Biotit mit viel Zoisit umgewandelt.

c) Dolomitisierung.

Dolomitisierung ist ein Vorgang, der überaus häufig mit gangförmigen oder metasomatischen Erzvorkommen in Kalksteinen verbunden ist. Auch ohne Erzzufuhr tritt Dolomitisierung sowohl regional als lokal vielfach in Kalksteinen auf. Oft ist sie deutlich an die Zirkulationswege von Thermalwässern gebunden. Verkieselung tritt sehr oft gemeinsam mit der Dolomitisierung auf. In vielen Fällen ist es aber sehr fraglich, ob die Dolomitisierung auf eine Zuführung beträchtlicher Mengen von $MgCO_3$ zum Kalkstein zurückzuführen ist, oder ob nicht vielmehr eine Wegführung von $CaCO_3$ aus schwach magnesiahaltigem Kalk anzunehmen ist. Auch ein Austausch geringer, aber durch Diffusion immer erneuerter Gehalte an $MgCO_3$ im Porenwasser gegen $CaCO_3$ kommt in Frage, da wie schon früher erwähnt wurde, dieser Austausch ein raumsparender Prozeß ist (vgl. S. 556) und demgemäß durch den Druck auflastender Schichten gefördert wird. Die Mehrzahl der Thermen dürfte kaum $MgCO_3$ oder eine andere Mg-Verbindung ursprünglich in Lösung enthalten.

In einzelnen Fällen scheint indessen doch eine Zufuhr des Magnesiums aus dem Ursprungsmagma der Thermen vorzuliegen. Dies gilt vor allem von dem Extrem karbonatischer Magnesiametasomatose, der Bildung der Spatmagnesite, z. B. in den Ostalpen. Sie ist hier gleichaltrig und offenbar auch genetisch eng verknüpft mit der metasomatischen Verdrängung des Kalkes durch Siderit (Eisenerz in Steiermark) und auch mit den an Kalkmagnesiakarbonaten sehr reichen Kupfererzergängen von Mitterberg scheint ein genetischer Zusammenhang zu bestehen.

Zweifelloso eine Magnesiazufuhr und zwar eine solche, die bei verhältnismäßig hoher Temperatur stattgefunden hat, ist die Umwandlung von Quarzgestein in Steatit, die wir z. B. bei Göpfersgrün im Fichtelgebirge beobachten können. Ob auch Lagerstätten von schuppigem Talk durch Magnesiazufuhr

zu Silikaten oder freier Kieselsäure entstehen können, steht noch dahin. Die Mehrzahl der Talklagerstätten ist sicherlich durch eine Zufuhr von SiO_2 zu Magnesiumkarbonat führenden Gesteinen entstanden.

Eine andere Art der Dolomitisierung ist durch die Zufuhr von CO_2 zu Magnesiasilikaten bedingt. Zuerst hat sie Becker¹⁾ von den nordwestamerikanischen Quecksilberlagerstätten beschrieben. Hier sind alle an die Erzgänge angrenzenden Gesteine in dolomitische Karbonate umgewandelt. Man kennt in diesem Falle die chemische Zusammensetzung der metamorphisierenden Lösungen, da sie am Ausstrich der Gangspalten als heiße Quellen austreten. Sie führen viel NaHCO_3 und NaCl , etwas H_2S und wenig Kohlensäure, sowie wenig Karbonate und Sulfate der alkalischen Erde.

Neben den Erzgängen von Coeur d'Alène ist ein schwach serizitischer, quarzitischer Sandstein in ganz ähnlicher Weise in sideritreiche Gesteine umgewandelt. Der Siderit kann den Quarz hier stellenweise vollkommen verdrängen. Die Dolomitisierung und Sideritisierung von silikatischen Gesteinen schließt sich eng an die mit starker Karbonatbildung verbundene Abart der Serizitisierung an, wie wir sie von Mitterberg kennen, doch ist reine Karbonatisierung viel seltener als die mit Serizitbildung verbundene.

d) Verkieselung.

Verkieselung ist ein Vorgang, der fast bei jeder Art hydrothermalen Metamorphose als extreme Abart auftreten kann. Meist ist er bedingt durch übermäßig starke Entziehung aller anderen Komponenten. Alkalische Lösungen bedingen dabei meist einen sehr starken Lösungsumsatz des zurückbleibenden Quarzes, so daß hornsteinartige dichte Kieselmassen entstehen. Saure Lösungen sind weniger für derartige „Versinterung“ geeignet. Es entstehen, wenn dies der Druck der auflastenden Schichten zuläßt, locker-körnige oder andernfalls schieferige Aggregate.

Verkieselungen durch Kieselsäurezufuhr sind häufig zu beobachten, meist sind sie jünger als die anderen Formen der hydrothermalen Metamorphose. Im Gestein von Guanaco, Chile bildet nach Müller und Thiel²⁾ Kieselsäurezufuhr nach vorhergehender Kieselsäureanreicherung den Schlußakt der Propylitisierung. Lazarevicz erwähnt, daß von dazitischen Gesteinen zuerst nur die Grundmasse verkieselt, der Feldspat hingegen kaolinisiert, daß aber dann auch dieser verdrängt wird, so daß zuletzt nur noch primäre Quarzdihexaeder in einer feinkörnigen sekundären Quarzmasse liegen, in der einzelne von Kaolin durchstäubte Gebiete die Lage der ursprünglichen Feldspäte anzeigen.

Hier und da, besonders bei der geringen Verkieselung, die gern mit der

¹⁾ Becker, The mercury-deposits of the Pacific slope. U. S. Geol. Surv. Prof. Pop.

²⁾ H. Müller u. C. W. Thiel, Die Goldkupferlagerstätten von Guanaco in Chile. Zschr. f. Geol., 1912.

Dolomitisierung verbunden zu sein pflegt, scheidet sich die Kieselsäure als Opal aus.

Bei der genentischen Beurteilung von Verkieselungserscheinungen ist stets Vorsicht geboten, weil bekanntlich auch im Laufe der Verwitterungsprozesse Verkieselungen eintreten können.

e) Kaolinisierung und Hydratbildung.

In noch viel höherem Maße gilt es von den Kaolinisierungs- und Hydratationserscheinungen, daß man darauf bedacht sein muß, hydrothermale Metamorphose von Verwitterungsprozessen zu trennen.

Kaolinisierung ist eine Wirkung saurer Lösungen und beruht auf der Entziehung der Alkalien und eines Teiles der Kieselsäure aus dem Feldspatmolekül. Im Verwitterungsbereich ist meist Kohlensäure das wirkende Agens und da Kohlensäure auch in den Thermen weit verbreitet ist, so wird das Nebengestein der Thermalspalten leicht kaolinisiert werden, wie man auch in Vulkangebieten oft zu beobachten Gelegenheit hat. Wir sehen aber, daß sehr oft durch kohlensäurehaltige Lösungen auch Serizitisierung eintritt, die nur eine geringfügige Alkalientziehung aus dem Feldspatmolekül darstellt. Dies wird verständlich, wenn wir bedenken, daß die serizitisierenden Lösungen oft nicht freie Kohlensäure, sondern Alkalikarbonat enthalten. In diesem Falle kann natürlich eine Alkalientziehung aus dem Feldspat des Nebengesteins nicht wohl eintreten.

In vielen Fällen werden umfängliche Kaolinisierungen als Nebengesteinsumwandlung an Erzlagerstätten erwähnt, die aber sicherlich nicht primäre hydrothermale Metamorphosen, sondern Bildungen der Oxydationszone an Sulfidlagerstätten sind und in der Tat mit dem Vordringen des Bergbaues in der Tiefe bald aufhören, z. B. in Brokenhill. Im Bereich der Verwitterung werden die Sulfide in Sulfate zersetzt, und viele von ihnen, besonders das weit- aus häufigste der Pyrit, bildete daneben freie Schwefelsäure. Diese Schwefelsäure dringt dann von der Lagerstätte aus in das Nebengestein ein und zersetzt den Feldspat und andere Alumosilikate unter Entziehung der Alkalien, des Eisens, Kalziums und Magnesiums zu Kaolin.

Die Hydrolyse der Silikate ist einer der vorherrschenden Prozesse im Gebiet der Verwitterung (vgl. Abschnitt IV), es ist aber selbstverständlich, daß sie auch von Thermallösungen, namentlich wenn diese stark verdünnt sind, ausgeübt werden kann, sie wird sogar von diesen infolge der erhöhten Temperatur besonders kräftig ausgeübt werden.

Von der Hydrolyse und der Hydratbildung durch Verwitterung werden sich die entsprechenden Prozesse der hydrothermalen Metamorphose, also nur durch größere Intensität und Vordringen in größere Tiefe unterscheiden.

Sach- und Ortsverzeichnis

- Aachen 219.
Aarvold Grorud 555.
Abakansk 168.
Aberrante Gesteinstypen 57.
Abquetschung des Restmagmas 79.
Abrasion 252.
Adergneise 546.
Adinobildung 38, 550.
Adobe soil 400.
Adsorption 313.
Adsorptions-Isotherme 315.
Adsorption von Ionen durch Kolloide 291.
Agent mineralisateur 144.
Ägirin in Pegmatiten 142.
Ägirinisierung 551.
Agram 15.
Aktinolith 533.
Aktinolithschiefer 538.
Alaska Treadwell Mine 562.
Albit Schmelzpunkt 84.
— in Erzgängen 174.
— in Kontaktgesteinen 523.
— Löslichkeit 270.
— spez. Wärme 225.
Albitandesit 58.
Albitaplit 58.
Albitisierung 551.
Albitophyr 42.
Albitpegmatit 38.
Albitränder 128.
Albitsyenit 58.
Alexandersbad 219.
Alkaliböden 318.
Alkaligesteine 57.
Alkaligranit 58.
Alkalikalkmagmen 79.
Alkaliliparit 58.
Alkalimetasomatose 168.
Alkalimagmen 79.
Alkalipyroxen 60.
Alkalipyroxen-Granatgestein 539.
Alkalische Quellen 218.
— Sauerlinge 218.
„alk“-Wert 63.
Allometamorphe Vorgänge 542.
Allometamorphose 520.
Allophanton 307, 312.
Almandin in Pegmatiten 143.
Alnö 146.
Alnöit 59.
Alpine Mineralgänge 178.
Alsbachit 77.
Altenberg im Erzgebirge 162, 552.
Altern der Gesteine 508.
— der Kolloide 308, 327, 386.
Altwasser 520.
Aluminium, s. a. Tonerde.
Aluminium bei der Verwitterung 31, 303
— in der Eklogitschale 31.
— in Meteoriten 15.
— in Pegmatiten 30.
— Kreislauf 30.
— relative Verbreitung 6.
Aluminium-Hydrate im Laterit 352.
Alunit an Vulkanen 210.
— im Bauxit 341.
Alunitisierung 188, 190, 561.
„al“-Wert 63.
Ammoniak in Mineralquellen 215.
— in atmosph. Niederschlägen 259, 274.
Ammonisations-Bakterien 276.
Amblygonit 149, 162.
Amphibol, spez. Wärme 225.
— Umwandlung in Kaolin 306, 324.
Amphibolit 534.
— lateritische Verwitterung 336
Analzim 111, 514, 519.
Anatas 560.
Anatexis 547.
Anchieutektische Spaltung 78.

- Anchimonomineralische Spaltung 78.
 Andalusit 100.
 — im Granit 125.
 — in Kontaktgesteinen 523.
 — im Pegmatit 143, 546.
 Andalusithornfels 524.
 Andesit 58.
 Andradit 554.
 — im Pegmatit 143.
 Andraditskarn 168.
 Andreasberg 182.
 Anglesit 375.
 — an Vulkanen 210.
 Anhydrit 529.
 — -Ausscheidung 440, 441.
 — Volumenzunahme bei Gipsbildung 237, 442.
 Anhydritregion 441, 445, 447.
 Anisotropie des Druckes 531.
 Ankeritgänge 41.
 Anodenschlamm 46.
 Anorthit 70.
 — in Kontaktgesteinen 523.
 — Löslichkeit 270.
 — spez. Wärme 225.
 — Stabilitätsbereich 109.
 Anorthoklas 117.
 Anorthosit 59, 78.
 Antimon in Erzgängen 183.
 — relative Verbreitung 7.
 Antimongoldgänge 177.
 Anthrazit 487.
 Antiperthit 97, 118, 510.
 Antophyllit 553.
 — -Gesteine 555.
 Apatit 33, 125.
 — im Pegmatit 144.
 Aplit 68.
 Aplitgesteine 86.
 Apollinaris 218.
 Apomagmatisch 138.
 — Exhalation 181.
 — Metasomatose 184.
 Apophyllit 529.
 Appalachen 178.
 Aragonit 420, 421.
 — Bildung 421.
 — an Vulkanen 210.
 — Unterscheidung von Kalk 421.
 Argentit 375.
 Argon 50.
 Aride Böden 350.
 Arran (Pechstein) 85.
 Arsen in Meteoriten 15.
 — in Mineralquellen 217.
 — in Sedimenten 411, 419.
 — relative Verbreitung 7.
 Arsenkies in Pegmatiten 151.
 Arterite 546.
 Asbest, Wärmeleitung 225.
 Asche, vulkanische 193.
 Ascherhübel 520.
 Asphalt 498.
 — in miarolithischen Drusen 147.
 Assimilisation 122.
 Assuan 319.
 Atalit 208.
 Ataxit 15.
 Athens (Calif.) Bohrloch 1.
 Atlantische Gesteine 56, 80.
 Atlantit 73.
 Atmosphile Elemente 19.
 Atmosphäre, Anteil am Erdkörper 3.
 — chemische Zusammensetzung 4, 258.
 Ätna 199.
 Atollbildung 428.
 Atomphysik 50.
 Atomvolumina 51.
 Atvidaberg 555.
 Augit 96, 533.
 — spez. Wärme 225.
 Augitandesit 59.
 Augitporphyrit 59.
 Auripigment an Vulkanen 209.
 Ausdehnungskoeffizienten 223.
 Ausfrieren von Steinen 246.
 Austauschzeolithe 315.
 Autometamorphose 127, 508, 510.
 — pneumatolytische 513.
 Axinitisierung 160, 553.
 Bakterien denitrifizierende 277.
 — Eisen-B. 463.
 — Humus-B. 287.
 — als Oolithbildner 475.
 — Salpeter-B. 277.
 — Schwefel-B. 285.
 Bacterium calcis 426.
 Bamle 145.

- Barderellit 209.
Barium in Mineralquellen 215, 388.
— Kreislauf 42.
Bariumhaltige Feldspäte 188.
Barkevikit 513.
Barrentheorie 436.
Barus' Versuche 211.
Baryt 473.
— Bildung 388.
Barytisierung 172.
Basalt 34, 59.
— lateritisch verwittert 334.
Basaltische Gesteine 121.
Basaltjaspis 520.
Basanit 59.
Basen 264.
Basenaustausch 313.
Basenprozentzahlen 63.
Basische Ganggefolgschaft 76.
— Knödel 123.
Bastardgesteine 127.
Bastnäs 49.
Baueritisierung 270, 345.
Bauxit 340.
— Struktur 304.
— auf Kalkstein 335.
Bavalit 461.
Bementit 540.
Bergfeuchtigkeit 171, 387.
Berthierin 461, 462.
Beryllonit 150.
Beryllpegmatit 149.
Biotit 20, 56, 123.
— als Kalimineral 40.
— in der Katazone 529.
— im Kontaktbereich 000.
— im Pegmatit 141.
— spez. Wärme 225.
— Umwandlung aus Diallag 128.
Biotitgreisen 178.
Biotithornfels 123.
Biotitisierung 160, 563.
Bischofitzone 446, 447.
Bitterquellen 218.
Bittersalz 214.
Bitterwasser 216.
Bituminierung 481.
Bituminöser Schiefer 490.
Bleichsand 330.
Blei Kreislauf 46.
Blei relative Verbreitung 7.
— im Apatit 46.
— in Sedimenten 411, 419
Bleiglanz an Vulkanen 209.
— in Sedimenten 517.
— Verwitterung 375.
Bleizinkergänge 176.
Blockströme 246.
Bocchegiano 175.
Bodenkunde (Literatur) 360.
Bodenluft 293.
Bodenmais 180.
Bodentemperatur 228, 229, 244.
Bodenzeolith 40, 315.
Bodenzonen 360.
Bohrlöcher, tiefste 1.
Bolivien 188.
Boll in Baden 218.
Bor in Serbien 190.
Borat-Lagerstätten 417.
Borax 207.
Borgruppe der Fumarolen 204.
Borokalzit 209.
Borolanit 58, 110.
Borosilikate 21.
Borsäure in Mineralquellen 217.
Boulangerit 189.
Boulder County 163.
Bournonit 189.
Brandung, Wirkung der 250.
Braunau 15.
Brauneisen, Struktur 305.
— Verwitterungsprodukt 305, 370.
Braunerden 364.
Braunkohle 485, 487.
— Unterscheidung von Torf 493.
Brennbare Gase in Fumarolen 200.
Bridgewater 15.
Brochantit an Vulkanen 210.
Brokenhill 566.
Brom relative Verbreitung 8.
— in Mineralquellen 216.
— im Meerwasser 413, 414
Bronzit 122.
Bruttokomponenten 70.
Buntkupfererz 372.
— meidet Magnetkies 175.
Buntsandstein 42.
Bushveld 78.
Bytownit Schmelzpunkt 67.

- Caceres 149.
 Cadmium relative Verbreitung 7.
 — Verhalten bei Verwitterung 377.
 Caesium relative Verbreitung 8.
 Calcium Kreislauf 41.
 — relative Verbreitung 6.
 Calcit 420.
 — Löslichkeit 422.
 — siehe auch Kalk
 Campiglia 161.
 Camouflage 48.
 Camptonit 59.
 — kaolinig verwittert 322.
 Canaria 199.
 Cancrinit 126, 514.
 Cannelkohle 490, 491.
 Carbonatpegmatit 26.
 Carbonat-Playas 208.
 Carnallitregion 445, 447.
 Carnegieit 111.
 Cerium 49.
 — relative Verbreitung 8.
 — in Pegmatiten 148.
 Cerro Mercado 155.
 Chabasit 514.
 Chalzedon 87.
 — an Vulkanen 209.
 Chalkophile Elemente 19.
 Chamosit 457, 461, 533.
 — Analysen 461.
 Characeen 427.
 Charters towers 171.
 Chemische Klassifikation der Gesteine 56.
 Chiastolith 525.
 Chlor als Verwitterungsagens 283, 297.
 — in Eruptivgesteinen 284.
 — in Meteoriten 15.
 — in Mineralquellen 216.
 — im Ozean 413, 416.
 — im Regenwasser 283.
 — in Vulkanexhalationen 196.
 — Wirkung auf Gold 377.
 Chloraluminat 208.
 Chlorgruppe der Fumarolen 203.
 Chloritoid 533.
 Chloritoidphyllit 536.
 Chlorkalzium 208.
 Chlornatrium, Dissoziationsgrad 213.
 — an Vulkanen 208.
 Chlorpneumatolyse 145, 557.
 Chlorsilizium 145.
 Chlorwasserstoff in Fumarolen 198.
 Chloride in Fumarolen 203.
 Chlorid-Playas 207.
 Chondrit 16.
 Christobalit 86.
 Chrom in Meteoriten 15.
 — Kreislauf 36.
 — relative Verbreitung 7.
 Chromit 66.
 Cinque Valli 216.
 Clarain 492.
 Classes (Cross Iddings) 61.
 Coccolithophoren 428.
 Coelestin 43.
 — -Bildung 388.
 Coeur d'Alène 565.
 Coloradoit 188.
 Columbit 148.
 Commendit 58.
 Conchit 421.
 Coquimbait an Vulkanen 210.
 Cordierit 538.
 — in Kontaktgesteinen 523.
 — magmatisch 125.
 — Stabilitätsbereich 108.
 Cordierithornfels 524.
 Cornuit 500.
 Cornwall 162, 175.
 Covellin an Vulkanen 209.
 Crofesima 13.
 Csetatye 190.
 Cuba, Eisenerze 347, 348
 Culera 178.
 Cumminigtonit 555.
 „c“-Wert 63.
 Cyanit 529.
 Dacit 58.
 Damourit 163.
 Damouritischer Serizit 533.
 Dampfkurve 131.
 Datholith 143.
 Datholithfels 553.
 Daubrées Experimente 163.
 Daubréelith 16.
 Dawsonit 343.
 Deflation 253.
 Delvauxit 385.

- Desquamation 230.
 Diabas 59.
 Diabashornfels 527.
 Diagenese 508, 514.
 Diamant 88.
 — in Meteoriten 14.
 — -Bildung 25.
 Diaphthorese 509, 541.
 Diaspor 337, 355, 529, 533.
 — Struktur 304.
 Diatomeen 451.
 Differentiation 76.
 Dimineralische Gesteine 56.
 Dilatation des Magmas 194.
 Diorit 58.
 — Schmelzpunkt 68.
 Dioritische Gesteine 121.
 — Magmen 57.
 Dioritporphyr 58.
 Diopsid 112.
 — -Albit-Eutektikum 121.
 — -Anorthit-Eutektikum 14, 121.
 Diopsidfels 540.
 Diopsidskarn 553.
 Diskontinuitätsflächen 12.
 Dissoziation in Mineralquellen 213.
 Disthen 100, 532.
 Disthenschiefer 537.
 Dobschau 175.
 Dolerit 59.
 — lateritische u. tonige Verwitterung 298.
 Dolomit 529.
 — Ausdehnung 224.
 — Hindens Reaktion 431.
 — Lembergs Reaktion 430.
 — primäre Sedimentation 429.
 Dolomitbildung 26.
 Dolomitisierung 172, 556, 564.
 Dolomitleger 42.
 Dopplerit 483.
 Dreiphasenpunkt 130.
 Dreistoffsystem 104.
 Dumortierit 143, 165.
 Dünen 393.
 — min. Zusammensetzung 395.
 Dunganon 15.
 Dunit 67.
 Dundasit 343.
 Durain 492.
 Durchbewegung 534.
 Durbachitische Spaltung 77.
 Dynamometamorphose 509, 528.
 Dynamometamorphe Gesteine 532.
 Dysodil 490.
 Edelgase 10, 50.
 — relative Verbreitung 8.
 Edelmetalle Kreislauf 46.
 — im Erdkern 17.
 Edle Quarzformation 175.
 Edukt 523.
 Ehrenfriedersdorf 162.
 Einfache Säuerlinge 218.
 — warme Quellen 218.
 Einkieselung 380.
 Einstoffsysteme 81.
 Einzelkornstruktur 291, 317.
 Eis. Kammeis 246.
 — Modifikationen 88, 238, 239.
 — Schleifwirkung 252.
 — Schmelzwärme 240, 243.
 — Spezifische Wärme 243.
 — Wärmeleitfähigkeit 242.
 — unter Druck 238, 239, 240.
 Eisen im Kontaktgebiet 554.
 — in Flußwässern 412, 463.
 — im Meere 413.
 — in Mineralquellen 215.
 — Form in Verwitterungslösungen 462.
 — Kreislauf 43.
 — relative Verbreitung 6.
 — Verhalten bei der Verwitterung 304, 310.
 — Verhalten gegen Mangan 383, 385.
 — Zersetzung durch Humus 292, 432, 463.
 Eisenbakterien 463.
 Eisenchlorid 205, 467.
 Eisenerze als Verwitterungsprodukt 347.
 — im Kontaktbereich 528.
 — Oolithische 465.
 — Verwitterung der — 378.
 Eisengehalt von Olivin und Pyroxen 22.
 — der Pegmatite 142.
 Eisenglanz an Vulkanen 209.
 — im Siegerland 184.
 — in vulkanischen Erzgängen 188.
 — magnetischer 104.
 — Struktur 305.
 Eisenglanzgänge 164.

- Eisenglimmerschiefer 538.
 Eisenhumat, Existenzbereich 292, 432, 463.
 Eisenhydroxyd als Adsorbens 384, 385.
 Eisenkarbonat 282, 292, 467.
 — als Sediment 432.
 Eisenkiesel 517.
 Eisenmetasomatose 168.
 Eisenoilthe 44, 465.
 Eisenortstein 332.
 Eisenoxyde magmatische 155.
 — sedimentäre 462.
 Eisenoxydreiche Gesteine 54.
 Eisenquellen 218.
 Eisensäuerlinge 219.
 Eisensedimente durch vulkanische Exhalationen 466.
 Eisenspat 530.
 — im Pegmatit 144.
 Eisensilikate sedimentär 457.
 Eisensulfat bei Verwitterung 370.
 Eisensulfid als Sediment 471, 473, 517.
 Eiserner Hut 370.
 Eklogit 20, 542.
 Eklogitschale 20, 540.
 Eläolith 513.
 Eläolithsyenit 126.
 Elektronenhülle 50.
 Elemente (Tabelle) 53.
 Elementkombinationen 10.
 Elpasolith 149.
 Elsjö 169.
 Embabaa 163.
 Emersion 515.
 Ems 218.
 Enargitgänge 188.
 Endokinetische Verwitterung 221, 222.
 Enstatit 65.
 Entglasung 84, 519.
 Entmischung, liquide 98.
 Entmischungsstruktur 97, 156.
 Epidot 529.
 — in Kontaktgesteinen 525.
 Epidotfels 536.
 Epidotglimmerschiefer 538.
 Epidotisierung 160, 172.
 Epizone 536.
 Erbsenstein 457.
 Erdgalvanische Differentiation 80.
 Erdige Säuerlinge 218.
 Erdinneres, chemische Zusammensetzung 16.
 — physikalische Natur 11.
 Erdrinde, chemische Zusammensetzung 1.
 Erdöl Entstehung 499.
 — Lagerstätten 502.
 Erdöl und Gas 55.
 — und Salzwasser 504.
 — Trennung durch Adsorption 502.
 Erdwachs 498.
 Erosion 249.
 Erstarrungskurve 94.
 Erstarrungspunkt 81.
 Erstkristallisation 20, 136.
 Eruptivgesteine, Altern der 518.
 — Anteil der — an der Erdrinde 3.
 Eruptivquarzgänge 154, 521.
 Erweichungsintervall 84.
 Erythrochalcit 208.
 Erythrosiderit 208.
 Erzminerale Verwitterung der — 368.
 Essexit 59.
 Essexitbasalt 73.
 Essexitdiabas 80.
 Essexitische Magmen 57.
 Etta mine 149.
 Eugranitische Struktur 153.
 Eutektikum 89.
 — ternäres 105.
 — leichtflüchtiger Stoffe 129.
 Eutektischer Punkt 89.
 — Punkt, Änderung mit dem Druck 153.
 — Linie 91.
 Eutektstruktur 90.
 Evigtok 144.
 Evisit 58.
 Exhalationen, magmatische 129.
 Exokinetische Verwitterung 222, 237.
 Explosionspunkt 195.
 Fachingen 218.
 Falun 38, 555.
 Fäulnis 287, 289, 481, 501.
 Faulschlamm 481, 489, 501.
 Fayalit 70.
 Feldspat, relative Verbreitung 5.
 — Wärmeleitung 225.
 Feldspatauge 544.
 Feldspatgittels 540.
 Feldspatglimmerschiefer 538.

- Feldspatisation 544.
 Feldspatrestton 307.
 Feldspatsilikate 60.
 Feldspatvertreter 122.
 Fengebiet 551.
 Fenitisierung 551.
 Ferberit 151.
 Fesima 13.
 Feste Lösung 101.
 Feste Phase 82.
 Feuerstein 454.
 — Literatur 455.
 Feuersteinknollen 515.
 Flachmoor 481.
 Flankenfumarolen 202.
 Flasergabbro 542.
 Flinsberg 219.
 Flockung durch Elektrolyte 316.
 — von Solen mit entgegengesetzter Ladung 309.
 — feiner Teilchen 407.
 Flüchtigkeitsgrad 129.
 Fluid 157.
 Fluobarytische Gänge 183.
 Fluor in Thermen 29.
 Fluor-Chlor-Bor-Metasomatose 168.
 Fluoride in Exhalationen 145.
 Fluorit, dunkelblauer 144, 159.
 Fluoritgreisen 559.
 Fluorkalzium, Flüchtigkeit 205.
 Fluorpegmatit 143.
 Fluorsilizium 145.
 Fluorsilikate 21.
 Flüssige Phase 82.
 Flüssigkeitskurve 135.
 Flußspat 161.
 — Ausdehnung 223.
 — an Vulkanen 208.
 — dunkelblauer 144, 159.
 Flußsand, Wärmeleitung 226.
 — Entstehung 401, 404.
 Flußwasser, Salzführung 413, 415.
 — Zusammensetzung 412.
 „fm“-Wert 63.
 Fontainebleau 518.
 Forellenstein 122.
 Forsterit 70.
 — Stabilitätsbereich 101.
 Fossiles Hydratwasser 25.
 Fournetsche Reihe 154.
 Foyait 59.
 Foyaitisches Magma 57.
 Foyaitmagma φ 68.
 Framont 164.
 Freudenthal 183.
 Frost, Wirkung auf Gesteine 245.
 — Tiefenwirkung 242, 245.
 Frostverwitterung 236.
 Frostbeständigkeit 240.
 Fumarolen Klassifikation 198.
 — primäre 203.
 — gestörte 205.
 — posthume 207.
 — resurgente 205.
 Fumarolengase 198.
 Funafuti 428, 431.
 Fusain 492.
 Gabbro 59.
 — Schmelzpunkt 68.
 Gabbrogesteine ohne Eutektikum 121.
 Gabbromagma ψ 68.
 Gabbropegmatit 144, 165.
 Gabbro-peridotitische Magmen 57.
 Gabbroide Magmen 57.
 Gaizegesteine 515.
 Galmei 46.
 Gangkreuze 188.
 Gaskurve 135.
 Gauverwandtschaft der Gesteine 56.
 Gaylussit 207.
 Gediegen-Kupferlager 193.
 Gefügeregelung 531.
 Gehlenit in krist. Schiefen 539.
 — Stabilitätsbereich 109.
 Geysir 197, 217.
 Gelberden 364.
 Gelberz 190.
 Gelniederschläge 308.
 Gekriech 248.
 Gemischte Gänge 76.
 Geochemie 1.
 Geochemische Verteilung der Elemente 20.
 Geocoronium 4.
 Geologische Thermometer 67, 87.
 Geolyt 316.
 Geosynklinalen, Tiefe der 2.
 Germanium 187.
 Gerolstein 551.

- Gesteinsbildende Elemente 6, 10.
 Gesteinszerstörung, mechanische 401.
 Gesteinsprovinzen 79.
 Gilbertit 163.
 Gilpin County 177.
 Giorgiosit 210.
 Gips 529.
 — Löslichkeit 261, 440.
 — Ausdehnung 223.
 — Ausscheidung 440, 442.
 Glaserit 210, 449, 450.
 Glanzkohle 491, 492.
 Glaszustand 84.
 Glauberit 207, 445, 450.
 Glaukonit 457.
 — Analysen 458.
 — Verwitterung 460.
 Glaukophan 527.
 Glaukophangestein 538.
 Glaukophanschiefer 536.
 Gleitung 530.
 Gletscher 252.
 Glimmer relative Verbreitung 5.
 — Verhalten gegen Wasser 270, 345.
 — Wärmeleitung 225.
 Glimmerhornfels 524.
 Glimmermolekül 70.
 Glimmerpegmatit 142.
 Glimmerschieferformation 537.
 Glimmersyenit 58.
 Globigerinen 428.
 Gneißeinschlüsse im Basalt 521.
 Gneißformation 539.
 Gneißglimmerschiefer 538.
 Goethit, Struktur 305.
 Gold im Meerwasser 420.
 — im Rheinwasser 407.
 — relative Verbreitung 7.
 — Verhalten bei Verwitterung 377.
 Gold Creek 563.
 Goldfield Nev. 561.
 Goldführende Pegmatite 151.
 Goldhaltige Kiesgänge 176.
 Goldsilbergänge 188.
 Gongo Socco 181.
 Göpfersgrün 564.
 Gotthardmassiv 531.
 Grads (Cross-Iddings) 61.
 Granat 66, 125.
 — im Pegmatit 143.
 Granataugitfels 540.
 Granathornfels 524.
 Granatkristalle im Schiefer 518, 537.
 Granatschiefer 534.
 Granit 58.
 — Schmelzpunkt 68.
 — tonig verwittert, Analysen 319.
 Granitberg (S.-W.-Afrika) 127.
 Granitisation 544.
 Granitische Magmen 57.
 Granitmagma γ 68.
 Granitporphyr 153.
 Granodioritische Magmen 57.
 Granodioritmagma δ 68.
 Granulit 540.
 Granulitgebirge 544.
 Granulitschiefer 540.
 Graphische Berechnung 64.
 Graphit 88, 327, 487, 488.
 — in Meteoriten 14.
 Graphitpegmatit 26, 146.
 Graphitquarzit 527.
 Grauwacke 516.
 Gravhala 169, 528.
 Gravitative Differentiation 75.
 Greenalit 460, 461, 477.
 Greenbushes 162.
 Greisenbildung 159, 551.
 Grossular 110, 143.
 — in Krist. Schiefen 525.
 Grua 557.
 Grundwasser Aufsteigen in Trockengebieten 273.
 — Steighöhe 272.
 Grünschiefer 536.
 Guanaco 565.
 Guano 469.
 Gunildrud 528.
 Haarsalz im Bauxit 341.
 Hadeland 169.
 Hafnium 49.
 — Art des Vorkommens 48.
 Hakedal 528.
 Halbwertszeit 51.
 Halemaumau 201.
 Halloysit 351.
 Halmolyse 32, 389.
 Halogenelemente 10.

Halogenelemente Kreislauf 29.
 Halotrichit 210.
 Hämatit, relative Verbreitung 6.
 Hauptkristallisation 20, 137.
 Hauyn 37, 169, 514.
 Hedenbergit 112.
 Hedenbergitskarn 553.
 Helena-Distrikt 165.
 Helium 50.
 — in der Atmosphäre 4.
 — im Erdgas 498.
 — relative Verbreitung 8.
 Helvin 150.
 Heteromorphie der Gesteine 71.
 Hexaedrit 15.
 Hexenkessel, Pomonagebiet 322
 Hieratit 208.
 Hindensche Reaktion 431 (Anm.).
 Hirschberg in Schlesien 142.
 Hochmoor 289, 481.
 Holzkohle 492.
 Homogenes Gleichgewicht 69.
 Honolulu 14.
 Hornblende 56.
 — in krist. Schiefen 529.
 — in Apliten 546.
 — Umwandlung 510.
 — Umwandlung in Kaolin 306, 325
 Hornblendisierung 557.
 Hornblendit 59.
 Hornfels, schiefriger 524.
 Hornsilber 374.
 Hornstein 454.
 Hortavoer 125.
 Hortonolith 47.
 Hübnerit 151.
 Huelva 180.
 Humide Böden 350
 Humit 169.
 — als Kontaktmineral 552.
 Humitgestein 553.
 Humus 481.
 — als Verwitterungsagens 286.
 — Bildung 286, 289.
 — Kolloide 290.
 — Umwandlung in Kohle 486.
 — völliger Zerfall 288.
 Humusbakterien 287, 288.
 Humuskohle 484, 487, 491.
 Humussäuren 291, 292.

Hybride Gesteine 60.
 — Magmen 122.
 Hydrargillit 337.
 — Struktur 304.
 Hydratationszone 344.
 Hydratbildung 566.
 — Volumenzunahme 232, 233.
 Hydratisierung 172.
 Hydratwasser 213.
 Hydrohämatit 529.
 Hydrolyse 263.
 — Wirkung auf Silikate 266.
 Hydronephelin 514.
 Hydrophile Kolloide 309.
 Hydrophobe Kolloide 309.
 Hydrosphäre, Anteil am Erdkörper 3.
 Hydrosilikate 24.
 Hydrothermale Paragenesen 173.
 — Metamorphose 559.
 Hyperit 59.
 Hypersthen-Molekül 72.
 Hypersthenit 54.

Iddingsit 512.
 Ijolith 59, 124.
 Ilmenit 66, 529.
 Imaginärer Schmelzpunkt 91.
 Immission 185.
 Injection lit-par-lit 543.
 Injektionsmetamorphose 509.
 Inkohlung 481, 486.
 Inkongruente Schmelzung 91.
 Innendruck, maximaler 130.
 Innere Gangmetasomatose 184.
 Intrusive Kieslager 36, 139, 180.
 Invariante Punkte 82.
 Inverse Zonenstruktur 539.
 Isergebirge 539.
 Island 217.
 Isotherme Reaktion 98.
 Ivigtut 144, 159.

Jacutinga 181.
 Jahresringe im Salz 441, 445.
 Joachimsthal 174.
 Jod im Kalisalz 30.
 — in Mineralquellen 216.
 — relative Verbreitung 8.

- Jodlagerstätten 30.
 Johanngeorgenstadt 174.
 Junge Goldsilbergänge 45.
 Juveniles Wasser 197.

 Kainitzone 447.
 Kalium Kreislauf 40.
 — relative Verbreitung 6.
 — im Flußwasser 412.
 — im Meerwasser 413.
 — in Mineralquellen 214.
 Kalidüngung 40.
 Kaligesteine 11, 57.
 Kalinephelin 70.
 Kaliophililit 111.
 Kalisalzabscheidung 445.
 Kalisalzlager 41.
 Kalisalzmetamorphose 448.
 Kaliummetasilikat 60.
 Kalk organische Abscheidung 427.
 — anorganische Abscheidung 422, 425.
 — Abscheidung durch Bakterien 426.
 — im Meerwasser 413.
 — Hindens Reaktion 431.
 — Meigens Reaktion 421.
 — Lembergs Reaktion 430.
 — Unterscheidung von Aragonit 421.
 — Unterscheidung von Dolomit 430, 431
 (Anm.).
 — Verwitterung 298
 — Verwitterungsrückstände 322.
 — Umwandlung in Eisenspat 433.
 Kalkalgen 427.
 Kalkkalkigesteine 57.
 Kalkauswürflinge 195.
 Kalkkarbonat Bildung 420.
 — Löslichkeit 422, 423.
 — Modifikationen 420.
 Kalkmetasomatose 168.
 Kalknatronfeldspat 116.
 Kalkphyllit 536.
 Kalkschlamm 515.
 Kalksilikate 161, 166.
 — Bildungstemperatur 170.
 — in Kontaktgesteinen 526.
 Kalkspat magmatisch 126.
 — Ausdehnung 223, 224.
 — Wärmeleitung 225.
 Kalkstein Anteil an der Erdrinde 3.
 Kalkstein Assimilisation 125.
 — Einschmelzung 126.
 — Verwitterungsrückstand 322.
 — Wärmeleitung 226
 Kalktuff 422.
 Kalzit, magmatisch 146.
 Kalzitadern im Marmor 517.
 Kalzium in Mineralquellen 214.
 — in Flußwasser 412
 — im Ozean 413.
 Kamazit 14.
 Kammeis 246.
 Kanada (Phosphorit) 558.
 Kaolin 297, 311, 323.
 — saure Reaktion 267.
 Kaolinisierung 172, 323, 566.
 — Rolle der Kohlensäure 325.
 — Volumenabnahme 324.
 Kapillarwirkung des Wassers 234, 235.
 Kara Bugas 435.
 Karbide in Exhalationen 146.
 Karbonate im Seewasser 414.
 — in der Katazone 529.
 — relative Verbreitung 5.
 Karbonatpegmatite 145.
 Karpolith 537.
 Kasejovic 177.
 Kataklase 530.
 Kaustische Kontaktwirkung 520.
 Kaustobiolithe 480.
 Kelyphit 512.
 Kendall County 15.
 Keramohalit 210.
 Keratophyr 59.
 Kernladungszahl 50.
 Kerntheorie 68.
 Kernverwitterung 362.
 Kernzahl 85.
 Kersantit 58, 77.
 Khan Mine 147.
 Kieselglas 86.
 Kieselguhr 451.
 Kieselkalk 516.
 Kieselsäure, chemische Reaktion mit Al_2O_3
 306.
 — Flockung 379.
 — Gehalt des Meeres 413, 451.
 — im Verwitterungsbereich 32.
 — kolloid- u. molekular gelöst 301.
 — phys. Reaktion mit Al_2O_3 308, 309.

- Kieselsäure, Verhalten gegen Eisen 465.
 — Verhalten bei der Verwitterung 300, 379.
 — Verlust bei Kaolinbildung 324.
 — Wanderung im Boden 355, 361.
 — Wanderung bei der Verwitterung 379.
 Kieselsäuremetasomatose 170.
 Kieselschwämme 451, 453.
 Kiesel-sedimente, organogene 451.
 Kiesel-sinter 217, 453.
 Kieseritregion 445.
 Kieslager 179.
 Kilauea 209.
 Kimberlit 20.
 Kinetische Druckmetamorphose 509.
 Kinetometamorphose 543.
 Kirmoniemä 588.
 Kirunavara 43, 155, 551, 557.
 Kissingen 218.
 Klassifikation der Gesteine 56.
 Klima und Boden 356.
 — Verwitterung im ariden 357, 360.
 — Verwitterung im humiden 357, 363.
 — Verwitterung im nivalen 357, 366.
 Klimatypen 357, 358.
 Klinoenstatit 70, 114.
 — Stabilitätsbereich 101.
 Klinohumit 169.
 Knollige Konkretion 518.
 Knotenglimmerschiefer 524.
 Knox-Dolomit 322.
 Koagulation 309, 315, 407, 514.
 Kobalt 99.
 — in Meteoriten 14.
 — relative Verbreitung 7.
 Kobaltsilberformation 175.
 Kobaltwismutformation 174.
 Kochsalzquellen 218.
 Kohle 480.
 — Umwandlung durch Druck 487.
 — Verwitterung 494.
 Kohlenoxyd in Fumarolen 198, 204.
 Kohlensäure 258, 259.
 — als Verwitterungsgagens 279.
 — bei Kaolinisierung 325.
 — bei Lateritbildung 352.
 — Bildung aus Humus 287, 292, 293.
 — Dissoziation 279.
 — im Meerwasser 425.
 — in Mineralquellen 215.
 Kohlensäure, Verhalten gegen Fe und Al 303, 386.
 Kohlensäureexhalation 207.
 — Ursache 26.
 Kohlenstoff Kreislauf 25.
 — in Pegmatiten 146.
 Kohlenstoffeisen 15.
 Kohlenstoffgruppe der Fumarolen 204.
 Kohlenstoffmetasomatose 169.
 — in Exhalationen 147.
 Kohlenwasserstoff in Fumarolen 198.
 Koks, natürlicher 488, 520.
 Kola 124.
 Kolloide des Eisens 304.
 — der Kieselsäure 300.
 — der Tonerde 303.
 — Humus als Schutzkolloid 291.
 Kolloidreaktionen 309.
 Kolloidton 310, 312.
 Komplex „A“ und „B“ bei der tonigen Verwitterung 323.
 Kondensationserscheinung 129.
 Kondensationspunkt 81.
 Kongruente Schmelzung 91.
 Kongsberg 182.
 Konkretion 517.
 Konowalowsche Regel 95.
 Kontaktmetamorphose 509.
 Kontaktmetasomatose 166, 548.
 Korallenriffe 428.
 — Umwandlung in Phosphat 470.
 Korrasion 253.
 Korsika 124.
 Korund in Pegmatiten 143.
 — Stabilitätsbereich 101.
 — β -Modifikation 103.
 Kotunit 208.
 Kragerö 145.
 Kraterfumarolen 202.
 Kraurit 144.
 Kreislauf 23.
 Kreuznach 214, 218.
 Kristalline Schieferbildung 535.
 Kristallisationsfähigkeit 84.
 Kristallisationsgeschwindigkeit 85.
 Kristianiagebiet 124, 168, 523.
 Kritische Differenz 66.
 — Erscheinung 129.
 — Kurve 136.
 — Punkt 81.

- Kritische Temperatur 135.
 Krümelstruktur 290, 317.
 Krusteneisenstein 386.
 Kryolith 144.
 Kryolithionit 149.
 Kryptoperthit 97.
 Kuckstein 334.
 Kudowa 219.
 Kugelgranit 124, 142.
 Kugelschlieren 123.
 Kukulbeimassiv 163.
 Kupfer, gediegen 192.
 — im Mandelstein 192.
 — in Meteoriten 14.
 — Kreislauf 46.
 — in Sedimenten 411, 419.
 — relative Verbreitung 7.
 Kupferberg in Schlesien 175, 217.
 Kupfererz im Norit 155.
 — Verwitterung 369.
 — Zementation 371.
 Kupfergänge, vulkanische 188.
 Kupferglanz 372, 472.
 Kupferindig 372, 373, 472.
 Kupferkarbonat 371.
 Kupferkiesverwitterung 371.
 Kupferpegmatit 151.
 Kupferschiefer 419, 472.
 Kupfersulfate bei der Verwitterung 370.
 Kuromono 190.

 Laacher See 169, 545.
 Laatste Drift 177.
 Labradorfels 59.
 Labradorit Schmelzpunkt 68.
 Lagonit 209.
 Lamproit 59.
 Lamprophyr 54.
 Lamprophyrische Gesteine 77.
 Lanthan, relative Verbreitung 8.
 Las Condes 165.
 Lateralsekretion 158.
 Laterit. Analysen 298, 344, 345, 348, 356.
 — Bildung 333, 340, 343.
 — Hypothesen 340.
 — Bildung von Eisensilikaten im — 337.
 — oolithischer 339.
 — Tonerdesilikate im — 336.
 — umgelagerter 339.

 Laterit—Eisenerz Analysen 348, 349.
 Lava 193.
 Lavafumarolen 202.
 Lawrencit 16.
 Leadville 164.
 Lebensprozesse 28.
 Leere Thermen 178.
 Leichtflüchtige Bestandteile 129.
 Leichtöl 497.
 Leitmineralien 142.
 Lembergsche Reaktion 430.
 Le Pessy 195.
 Lepidomelan 513.
 Lesedecke 515.
 Leuzit 70, 72, 110, 513.
 — Umwandlung 111, 510.
 Leuzitbasalt 59.
 Leuzitgestein 54.
 Leuzitit 59.
 Leuzitsyenit 59.
 Leuzittephrit 58.
 Leukoxen 519.
 Leverrierit 111.
 Levico 216.
 Licht, chemische Wirkung 294.
 Liebenerit 520.
 Liebenstein 219.
 Lignin 480.
 — Zersetzung 484 ff.
 Lime Creek 14.
 Limonit 305, 529.
 Limonitquarzit 530.
 Limurit 160, 553.
 Linarit an Vulkanen 210.
 Linnées System 62.
 Liparit 58.
 Lippspringe 218.
 Liptobiolith 480, 491.
 Liquider Zustand 157.
 Liquide Entmischung 154.
 Liquiduskurve 94.
 Listić 553.
 Lithionit 513.
 Lithionturmalin 149, 551.
 Lithium in Mineralquellen 215.
 — Kreislauf 39.
 Lithiumpegmatit 148.
 Lithophile Elemente 19.
 Lit-par-lit-Injection 138.
 Loch Borolan 110.

- Lösungen saure und basische Reaktion 265.
 Löß 397
 Ludwigit 553.
 Luft Löslichkeit in Wasser 259.
 — Zusammensetzung 258.
 Lufthülle der Erde 3.
 Lujavrit 59.
 Lydenburg 47, 157.
- Madagaskar** 551.
Magara 14.
Mädespring 553.
Magma vor der Erstarrung 67.
Magmatische Differentiation 80.
Magmatische Exhalationen 129.
Magmatische Resorption 127.
Magnesiareiche Gesteine 54.
Magnetit 530.
 — Ausdehnung 224.
 — Bildung 172, 431.
 — lager 186.
 — als Sediment 431.
Magnetitisierung 556.
Magnesium, Kreislauf 41.
 — in Flußwasser 412.
 — im Meere 413.
 — in Meeresorganismen 430.
 — in Mineralquellen 214.
 — in Pegmatiten 150.
 — relative Verbreitung 6.
Magnesiummetasomatose 186.
Magneteisenerz in Fumarolen 206.
Magnetit 66.
 — in Sedimenten 517.
 — Bildung 167.
 — in Pegmatiten 153.
 — Schmelzpunkt 103.
 — relative Verbreitung 6.
Magnetitquarzit 538.
Magnetkies 169.
 — in Gabbropegmatiten 150.
 — in Meteoriten 16.
 — Schwefelüberschuß 104.
 — an Vulkanen 209.
Malaga 99, 157.
Malchit 58.
Malchitische Gesteine 77.
Malmedy 218.
- Mandelstein** 514.
 — bildung 191.
Mangan, Kreislauf 45.
 — in Meteoriten 14.
 — in pneumatolytischen Gängen 163.
 — relative Verbreitung 368.
 — Verhalten bei Verwitterung 383, 385.
Manganerzkonzentration 21.
Manganführende Pegmatite 45.
Manganhydroxyd als Adsorbens 384.
Manganknollen 392.
Manganskarn 168.
Manitoba 174.
Margarit 554.
Markasit 183.
 — Bildungsbedingungen 471.
 — Verhalten bei Verwitterung 284, 369.
Marmor 525.
 — Ausdehnung 223.
Martit 103.
Mascagnit 210.
Maskelynit 16.
Massenwirkungsgesetz 69, 549.
Mattkohle 490, 491, 492.
Mazarron 189.
Mazarunifluß 320, 335.
Mc. Chance, Pennsylvanien, Bohrloch 1.
Meerwasser, Salzgehalt 39, 414, 418, 433, 438, 447.
Meggen 42, 46, 473.
Meigensche Reaktion 421.
Meißner b. Kassel 520.
Melanterit 210.
Melaphyr 59, 519.
 — tonige Verwitterung 321.
Melilith 122.
Melnikowit 409, 471.
Melsens Reaktion 200.
Merenski Reef 47.
Meeresbrandung 249.
Meeressalze außer Steinsalz 443.
Meerwasser, Analyse 418, 438.
 — Salzgehalt 413, 433, 438, 447.
Mesozone 537.
Metallogene Elemente 17.
Metamorphose 507.
 — mit Stoffaustausch 166.
Metasomatische Blei-Zinkerze 185.
Meteoriten 13.
Methan 495, 498.

- Methan in Meteoriten 15.
 Mirolithische Bildung 144.
 — Hohlräume 139.
 — in Schriftgraniten 141.
 Migmatit 542, 546.
 Mikroperthit 118.
 Mikrogranit 153.
 Mikroklin 110, 539.
 — perthit 118, 542.
 Mikrolithen 85.
 Mikropegmatit 111, 153.
 Millimol 213.
 Minas ragra 35.
 Mineralien, Ausdehnungskoeffizienten 224.
 — spezifische Wärme 226.
 — Wärmeleitung 225.
 — in Eruptivgesteinen 55.
 — relative Häufigkeit 5.
 Mineralklüfte 120.
 Mineralisatoren 138.
 Mineralogische Phasenregel 522.
 Mineralquellen 211.
 — Klassifikation 217.
 Mineralwasser, Definition 212.
 Minette (Eisenerz) 465.
 — Eruptivgestein 58, 77.
 Minimumpunkt 135.
 Mischkristalle 93.
 Mischungslücke 99.
 — in Mischkristallen 96.
 Misshof 14.
 Mitterberg 563.
 Mocs 14.
 Modus (Cross-Iddings) 71.
 Mohave Wüste 208.
 Moissanit 15.
 Molekularquotient 62.
 Molybdän, relative Verbreitung 7.
 — glanz 150.
 — glanzgänge 164.
 Molysit 208.
 Monazit 162.
 — Lagerstätten 148.
 Monchiquit 59.
 Monomineralische Gesteine 56.
 — Magmen 70.
 Monovariante Reihe 82.
 Montagne Pelée 198.
 Monticellit 122.
 Monzonit 58.
 Monzonitische Magmen 57.
 Moor 481.
 Morro Velho 1.
 Mount Bischoff 162.
 Muriatische Quellen 218.
 Muskowitgranit 545.
 — schiefer 534.
 Mutterlauge 445.
 Myrmekit 117, 512.
 Namedy 218.
 Namib 328.
 Naphthenöl 497.
 Natasmine 163.
 Natriumkarbonate an Vulkanen 210.
 Natrium in Flußwassern 412.
 — Kreislauf 38.
 — in Mineralquellen 214.
 — relative Verbreitung 6.
 — Verhalten beim Basenaustausch 314.
 — im Weltmeer 413, 416.
 — metasilikat 60.
 Natrolith 514.
 Natronanorthit 111.
 Natron-Eisen-Pyroxen 11.
 Natrongesteine 57.
 Natronhornfels 168.
 Natronorthoklas 118.
 Natronseen 38, 419.
 Natronsyenit 54.
 Natronzufuhr 550.
 Nebengestein, Einfluß auf Magma 122.
 — Veränderung an Gängen 172.
 Nebulite 546.
 Neon 50.
 Nephelin 66, 110, 111.
 — basalt 59.
 — syenit 514.
 — syenit, lateritische Verwitterung 335, 345.
 — syenitpegmatit 49, 124.
 Nephelinit 59.
 Nephrit 533.
 Nernstsche Regel 439.
 Nesquehonit 430, 432.
 Neu-Bulach 183.
 Neudorf a. Harz 176.
 Neuenahr 218.
 Nichtsilikatische Gesteine 60.

- Nickel, Kreislauf 44.
 — konzentration 99.
 — in Meteoriten 14.
 — in Sedimenten 411, 419.
 — relative Verbreitung 7.
 Nickelsarsenide 182.
 Nickelerze, hydrosilikatische 157.
 Nickelmagnetkies 44.
 — in Gabbro 155.
 Nickelmetasomatose 168.
 Nickelserpentin 44.
 Nickelsilikatlager 21.
 Niggliche Werte 63.
 Nife 13.
 Nifesima 13.
 Niob in Pegmatiten 148.
 Nitrifikationsbakterien 277.
 Nomenklatur der Gesteine 56.
 Nontronit 306.
 — saure Reaktion 267.
 Normative Zusammensetzung 6, 55.
 Norit 59.
 — Schmelzpunkt 68.
 Nosean 37, 169, 514.
 Noyes, Umkehrung des Nernstschen
 Satzes 440.

Oberer See 192, 560.
 — Schachttiefe 1.
 Oberschlesien 185.
 Oberungarisches Erzgebirge 175.
 Oberwallis 544.
 Odenwald 124.
 Oedegarden 557.
 Offsets 156, 180.
 Oktaedrit 15.
 Oktibeha 14.
 Oldhamit 16.
 Olivin 20, 56.
 — in Pyroxengesteinen 115.
 — Resorption 115.
 Olivinabbro 59.
 Ölschiefer 490.
 Ookiep 155.
 Ooid 474.
 Oolithbildung 426, 473 ff.
 — — rezente 474, 475.
 — — Versuche 476.
 oolithische Eisenerze 465.

 Opal 529.
 — in Erzgängen 183.
 — an Vulkanen 209.
 Opazitränder 127.
 Ophikalzit 179, 527.
 Orders (Cross-Iddings) 62.
 Ore magmas 158.
 Organismen als Kalkbildner 425, 427.
 — chemische Verwitterung durch — 294.
 — Zerstörung der Gesteine durch — 247.
 Orijärvi 555.
 Orthit 148.
 Orthoenstatit 114.
 Orthoklas 70.
 — Eutektikum mit Quarz 111.
 — in Kontaktgesteinen 523.
 — relative Verbreitung 5.
 — Hydrolyse 269.
 — Kaolinbildung 324.
 — Löslichkeit 269.
 Orthoklas-Albit-Mischkristalle 95.
 Orthomigmatit 544.
 Orthophyr 42.
 Ortstein 292, 329, 462.
 — Analysen 331.
 Otjizonjati 165.
 Ottrelith 553, 537.
 — schiefer 534.
 Ovulith 474.
 Oxydationszone 37.
 — auf Erzlagerstätten 369.
 Oxyzellulose 486.
 Oxyde von Fe und Mn 278, 282, 304, 337,
 378, 383, 412, 413, 462.
 Ozean, Regelung des CO₂-Gehaltes der
 Luft 279.
 — chemische Zusammensetzung 413,
 414, 418, 448.
 Ozokerit 498.
 Ozon 259, 278.

Paisanit 58.
 Palagonia 199.
 Palagonit 391.
 Palingenese 547.
 Palladium, Vorkommen 47.
 — und Platin 181.
 — Goldgänge 177.
 Pallassit 15.

- Pantellerit 58.
 Papandajan 202.
 Paraffinöl 497.
 Paragenesis (Breithaupt) 173.
 Paragonitisierung 160, 172, 563.
 Paramorphose 93, 111.
 Paroxysmus 193.
 Passau 170.
 Pazifische Gesteine 56.
 Pearl Lake 174.
 Pechstein 519.
 Pegmatit 144.
 — Schmelzpunkt 68.
 — tonerdereiche 143.
 — Typen 142.
 Pegmatitoider Saum 139.
 Pektolith 529.
 Peridotit 54, 59.
 — Schmelzpunkt 67.
 — lateritische Verwitterung 349.
 Peridotitmagma π 68.
 Periklas 108.
 Perimagmatisch 138.
 Perimagmatische Exhalationen 170.
 — Metasomatose 179.
 Periodisches System 50, 55.
 — — und Pegmatitminerale 150.
 Peripherische Herde 194.
 Perthit 97, 118, 510.
 Petalit 149.
 Petrogene Elemente 17.
 Petzelsdorf 125.
 Pflanzen, chemische Verwitterung durch —
 294.
 — als Kalkbildner 426, 427.
 — Sprengwirkung der Wurzeln 247.
 Phasengleichgewicht 83.
 Phasenregel 82, 106.
 Phenakit in Pegmatiten 149.
 Philipsburg 557.
 Philipsit in Meeressedimenten 392.
 Phlogopit 554.
 Phonolith 59.
 Phosphat, Bildung 468.
 — Umlagerung 469.
 — Verhalten bei Verwitterung 34, 332.
 — gänge 162.
 Phosphatisierung 558.
 Phosphatpegmatit 34.
 Phosphor, Kreislauf 33.
 Phosphor in Meteoriten 15, 144.
 Phosphoritknollen 470.
 Phosphormetasomatose 169.
 Phosphornickeleisen 14.
 Phosphorsäure in Mineralquellen 217.
 — Verhalten bei der Verwitterung 316.
 Phyllitformation 536.
 Physikalische Verwitterung 221.
 — Zerstörung durch Organismen 247.
 Physiologische Kochsalzlösung 39.
 Piezokristallisation 534.
 Pikrit 59.
 Pinit 520, 537.
 Pirssonit 207.
 Pitts 15.
 Plagioklas 116.
 — relative Verbreitung 5.
 — Wirkung der Hydrolyse auf — 270.
 — Zonarbau 94.
 Platin in Eruptivgesteinen 157.
 — in Erzgängen 177.
 — Kreislauf 47.
 — relative Verbreitung 7.
 Platinmetalle 10.
 — relative Verbreitung 8.
 Pleochroitische Höfe 513.
 Plessit 14.
 Pleystein 41.
 Plombières 87, 215.
 Plymouth 15.
 Pneumatohydatogen 137.
 pneumatohydatogene Restlösungen 157.
 Pneumatolyse 189, 548.
 — und Autometamorphose 128.
 Pneumatolytische Elementgruppe 10.
 — Kontaktmetamorphose 509.
 Pneumotektisch 137.
 — Restmagmen 141.
 Polarisationsströme 81.
 Pollentorf 490.
 Polyhalitregion 445, 447.
 Polymetamorphose 541.
 Polynäre Systeme 115.
 Polzenit 59.
 Ponca Creek 15, 47.
 Popocatepetl 209.
 Porcupine 174.
 Porenvolumen 236.
 Porphy 86, 519.
 Porphyrische Gesteine 153.

Porphyroblasten 534.
 Porphyroblastische Gesteine 518.
 Porphyroid 536, 538.
 Porphyry ores 189.
 Potarofluß 321.
 Potenzierte Kontaktmetamorphose 522.
 Potgietersrust 181.
 Pottasche 40.
 Pozzuoli 199.
 Prasinit 537.
 Přebíram, Schachttiefe 1.
 Profunde Zirkulation 24, 171, 212.
 Propylitisierung 190, 559.
 Proterobas 59.
 Pseudowollastonit 109.
 Pteropoden 428.
 Ptygmatische Faltung 546.
 Pulaskit 58.
 Pulaskitische Magmen 57.
 Pyknit 552.
 Pyrit 530.
 — Bildungsbedingungen 471.
 — Dissoziation 104.
 — linearer Ausdehnungskoeffizient 223.
 — im Schlick 409, 504.
 — Verhalten bei Verwitterung 284, 369.
 — an Vulkanen 209.
 — porphyrische Kristalle 180.
 — spezifische Wärme 225.
 Pyrmont 219.
 Pyrometamorphose 546.
 Pyropissit 491.
 Pyroxen 112, 113, 116.
 — Umwandlung aus Olivin 127.
 — granulit 540.
 Pyroxenit 59.
 Pyroxensyenit 125.
 Pyrrhotingabbro 99, 156.

Quarz, lineare und kubische Ausdehnung 223.
 — Modifikationen 86.
 — relative Verbreitung 5.
 — spezifische Wärme 225.
 — Wärmeleitung 225.
 — adern 517.
 — dihexaeder 127, 153.
 — -Feldspat-Eutektikum 141, 153.
 — Feldspatpegmatit 142.

Quarzgänge im Laterit 346.
 — -knauern 545.
 — -latit 58.
 — -porphyr 58.
 — -phyllit 536.
 — -syenit 58.
 — -syenitische Magmen 57.
 Quarzit 536.
 Quecksilber in Erzgängen 183.
 — relative Verbreitung 7.
 Querigut 125, 126.
 Quetschung 508, 530.
 Quinäres System 119.

Rabenglimmer 149.
 Radikale in Eruptivgesteinen 55.
 Radiolarien 451, 453, 515.
 Raibl 185.
 Rangs (Cross-Iddings) 61.
 Reaktion, saure und basische 265.
 Reaktionsrinde 521.
 Reaktionszone 126.
 Realgar an Vulkanen 209.
 Redjang Lebong 38, 189.
 Regelation 242, 249.
 Regenfaktor 358, 361, 363.
 Regionalmetamorphose 534.
 Regulus 74.
 Rehobot 165.
 Reibungswärme 197.
 Reichenhall 218.
 Reichenstein, Schlesien 169.
 Reichsulfide 373.
 — Rückbildung der — 373, 472.
 Rejuvenation 184.
 Relative Verbreitung der Elemente 9.
 Remolinos 165.
 Resorption 92.
 — Hemmung 93.
 — des Quarzes 153.
 Restkristallisation 21, 137.
 Restlaugen 133.
 Resurgentes Wasser 25, 213.
 Resurgenz des Kohlenstoffes 26.
 Retrograde Metamorphose 509, 541.
 Retrogrades Sieden 130.
 Reziproke Salzpaare 443.
 — Vierstoffsysteeme 114.
 Rhabdit 15.

- Rhodonit in Pegmatiten 152.
 Rhombenporphyr 58.
 Rhönit 511.
 Rhythmische Fällung 124.
 Riebeckit 551.
 — pneumatolytisch 161.
 — granulit 540.
 Riekisches Prinzip 530.
 Riesengebirge 148.
 Riffbildende Korallen 428.
 Roches actives 196.
 Roches inactives 196.
 Rochester 165.
 Rogenstein 474.
 Rohwand 186.
 Rostoken 175.
 Roßland 180, 177, 563.
 Roterden 364.
 Rothau 164.
 Roter Tiefseeschlamm 44.
 — Tiefseeton 391, 410.
 — Analyse 411.
 — Verbreitung 428.
 Rotkupfererz 372.
 Rotnickelkies 99.
 — in Serpentin 157.
 Rotspaltbildung 184.
 Rubellit 551.
 Rubidium, relative Verbreitung 8.
 Rutil 529.
 — in Kontaktgesteinen 523.

 Sadsdorf 164, 177.
 Sagenit 510.
 Sal 12.
 Salmiak 208.
 — in Fumarolen 200, 205.
 Salpetersäure als Verwitterungsagens 274.
 — bei Lateritbildung 342.
 Salzausscheidungen 342.
 — Reihenfolge 438, 446, 447.
 Salzbrunn 218.
 Salzgehalt des Meerwassers 39, 414, 418,
 433, 438, 447.
 Salzlagerstätten 433 ff., 532.
 Salzpflanzen 361.
 Salzton 446.
 Sammelkristallisation 516.
 Sandstein, Anteil an der Erdrinde 3.
 Sanidinit 110, 545.
 Sandwind 253.
 Sanduhrstruktur 96.
 Santorin 199, 211, 419, 467.
 Saprokoll 489.
 Sapropel 481, 489, 501.
 Sassolin 208.
 Sättigungsfläche 105.
 Sättigungskoeffizient 241.
 Sauerstoff in Exhalationen 28.
 — in Luft 258.
 — Kreislauf 27.
 — im Regenwasser 259, 277.
 — relative Verbreitung 6.
 — in der Sulfid-Oxydzone 27, 369.
 — als Verwitterungsagens 277, 362.
 Säuren 264.
 Saure Schlieren im Granit 153.
 Saussuritisation 519.
 Scandium 49.
 — Art des Vorkommens 48.
 Schachbrettalbit 542, 551.
 Schalenverwitterung 230.
 — im nivalen Klima 231
 Scheelit 151.
 — primär 163.
 Scheitellager 506.
 Schellgaden 178.
 Schiefer, Anteil an der Erdrinde 3.
 Schieferholde Mineralien 532.
 Schlacke 74.
 Schlamm 405.
 Schlammführung großer Flüsse 408.
 Schlamm des Mississippi (Analyse) 411.
 Schlick 408.
 Schlangenbad 218.
 Schlieren 75.
 Schmelzintervall 84.
 — kurve 94.
 — punkt 129, 130, 238.
 — erniedrigung 129, 130, 238.
 — fläche 91.
 — minimum 95.
 — kurve 82.
 Schmiedeberg im Riesengebirge 167, 526.
 Schnee, Wärmeleitung 226.
 Schneeberg 174, 175.
 Schneckenstein 552.
 Schreibersit 15.
 Schriftgranit 90, 141.

- Schutzrinden 361.
 Schwarzerde 290, 364.
 Schwaz in Tirol 541.
 Schwefel, Entzündungstemperatur 204.
 — in Fumarolen 201, 205.
 — in Gips 217.
 — Kreislauf 36.
 — in Meteoriten 15.
 — monoklin 83.
 — rhombisch 83.
 — in Pegmatiten 150.
 — Siedepunkt 201.
 — an Vulkanen 209.
 Schwefelbakterien 285, 471.
 — im Schlick 409.
 Schwefelgruppe der Fumarolen 203.
 Schwefelkies und Markasit, Bildungsbedingungen 471.
 Schwefelkies im Schlick 409, 504.
 Schwefelmetasomatose 168.
 Schwefelquellen 219.
 Schwefelsäure 370.
 — Bildung 285.
 — in Fumarolen 206.
 — in Mineralquellen 216.
 — und Lateritbildung 340 ff.
 — Verwitterungsagens 285.
 Schwefelwasserstoff, Bildung bei Verwitterung 285, 373.
 — Dissoziation 203.
 — in Fumarolen 198.
 — quellen 216.
 Schwerkraftabwitterung 230.
 Schwermetalle in Sedimenten 419.
 Schweröl 497.
 Schwerspatbildung 21, 388.
 Sections (Cross-Iddings) 61.
 Sedimentation kleiner Teilchen 405.
 — chemische 412.
 — physikalische 393.
 — im Wasser 401.
 — durch Strömung unterbrochen 405, 408.
 Sedimente, Anteil an der Erdrinde 3.
 — äolische 393.
 — chemische 412.
 — Färbung 409.
 — organische 480.
 Sedimenttransport im Wasser 403.
 Seekreide 427.
 Seeläsgen 14.
 Seife, alluviale 404.
 — eluviale 401.
 — äolische 393.
 Sekretion 517.
 Seladonit 457.
 Selektive Metasomatose 550.
 Selen, Kreislauf 38.
 — in Goldgängen 188.
 — schwefel 209.
 Seltene Erden 148.
 — — relative Verbreitung 7.
 Seltene Elemente in Pegmatiten 142.
 Selters 218.
 Serizit 533.
 Serizitisierung 160, 172, 562.
 Serizitphyllit 536.
 Serpentin, lateritische Verwitterung 348.
 — Tiefenverwitterung 387.
 Serpentinisierung 519.
 Serpentinische 536.
 Shonkinit 59.
 shonkinitische Magmen 57.
 Sideritquarzit 530.
 Siderophile Elemente 19.
 Siebenbürgen 189.
 Siedepunkt 81.
 — kurve 82.
 Siegerland 45, 184.
 Silber, relative Verbreitung 46.
 — Kreislauf 46.
 — erze, Verwitterung 374.
 — gehalt der Bleizinkerze 182.
 — kupfergänge 189.
 Silikate, Hydrolyse 266, 268, 299, 300.
 — Löslichkeit 266.
 Silikatmetasomatose 557.
 Silizium, Kreislauf 31.
 — in Meteoriten 15.
 — relative Verbreitung 6.
 — eisen 15.
 Sillimanit 100.
 — in Granit 125.
 — -Biotit-Quarzit 527.
 — nadelchen 521.
 Sima 13.
 Skapolith 145.
 — gneis 557.
 Skapolithisierung 160, 557.
 Skarnserpentin 179.

- Skelettkristalle 85.
 Skolezit 514.
 Skoohun 14.
 Snarum 178.
 Sodaböden 317.
 Sodalith 150, 169.
 Sodalithisierung 558.
 Soden a. Taunus 218.
 Soliduskurve 94.
 Solifluktion 248.
 Solverwitterung 364, 365.
 Sölvsbergit 59.
 Solquellen 216, 218.
 Spannungsreihe, elektrische 371.
 Spateisenstein 186.
 — Ausdehnung 224.
 Spatmagnetit 556, 564.
 Sperryolith 157.
 Spessartit 58.
 Spessartin 143.
 Spezifische Wärme von Mineralien 225.
 Sphärolithe 474.
 Spinell 67, 72, 116, 125.
 — Mischkristalle 103.
 — Stabilitätsbereich 102.
 Sprengwirkungen 234.
 Spurrs Hypothese 158.
 Stabilitätsbereich 254.
 Stabilitätsfeld 83.
 Stahlquellen 219.
 Statische Druckmetamorphose 509
 Staubsedimente 396.
 Staurolith 524.
 — schiefer 534.
 Steamboatsprings 215.
 Steatit 564.
 Stein 74.
 Steinkohle 485, 487.
 — Unterscheidung von Braunkohle 493.
 Steinmeteoriten 16, 18.
 Steinsalz 442.
 — lager, Bildung 29.
 Sternzerfall 52.
 Stickstoff und Fumarolen 198..
 — in Meteoriten 15.
 — in Vulkanexhalationen 194.
 — Gehalt des Graphits 147.
 — Gehalt der Luft 147, 258.
 — im Wasser 259.
 Stickstoff-Verbindungen im Boden 314.
 — Verbindungen in Regenwasser 274.
 — Verbindungen, Bedeutung für die Verwitterung 274 ff., 342.
 Stilpnomelan-Magnetitschiefer 536.
 Stockscheider 153.
 Strain 530.
 Streifenkohle 491.
 Streß 508, 530.
 Strontianit 43, 517.
 — bildung 388.
 Strontium, Kreislauf 42.
 — in Mineralquellen 215, 388.
 Struktur der Gesteine 56.
 — des Verwitterungsbodens 316.
 Subclasses (Cross-Iddings) 61.
 Sublimation 132.
 Sublimationspunktkurve 82.
 — temperatur 134.
 Submarine Gesteinszersetzung 389.
 Submariner Vulkanismus 210.
 Sudbury 99, 116, 180.
 Suffionen 209.
 Sulfate im Seewasser 418.
 — bei Verwitterung von Sulfiden 370, 375.
 Sulfatkarbonatapatit 514.
 Sulfatlagerstätten 37.
 Sulfat Playas 207.
 Sulfatskapolith 514.
 Sulfatbildung in Eruptivgesteinen 154.
 Sulfide als Sedimente 471.
 Sulfidische Erzgänge 37.
 Sulfidlagerstätten 21.
 — magma 36, 74.
 — Oxydzone 19.
 Sulfidschale 36.
 — schmelze 99.
 Sulfosalzbildner 11.
 Sulitelma 180.
 Sulphur Banks 215..
 Sumpfgas 498.
 Syenit 58.
 — Schmelzpunkt 68.
 syenitische Magmen σ 57.
 Syenitisierung 551.
 Syenitpegmatit 49, 142.
 — Norwegens 148.
 Syenitporphyr 58.
 Synanthetische Bildung 512.

Taenit 14.
 Talkschiefer 536.
 Tamarugal 15.
 Tammanns Hypothese 17.
 Tamaya 165.
 Tantal in Pegmatiten 148.
 Tantalit 148.
 Tarnung 48.
 Telbess 168.
 Tellur, Kreislauf 38.
 — an Vulkanen 209.
 Tellurgold 188.
 Tenorit an Vulkanen 209.
 Tephrit 59, 73.
 Tetraeder-Darstellung 64.
 Termiten 277.
 Tetramineralische Gesteine 56.
 Thelemarken 160, 165, 551, 563.
 Thenardit 207.
 Theralithische Magmen 9 57.
 Thermometamorphose 509, 520.
 Theuma 521.
 Thomsonit 514.
 Thorium in Pegmatiten 148.
 Thym 160.
 Thuringit 157.
 — Analyse 461.
 Tiefenmetamorphose 535.
 Tiefenverwitterung 387.
 Tilkerode 38.
 Tinguait 59.
 Titan in Goldquarzgängen 178.
 — Kreislauf 35.
 — Verhalten bei Lateritbildung 338.
 Titanformation 165, 178.
 Titanit 60, 530.
 Titankupfererze 165.
 Titanpegmatite 147.
 Turmalin Kupfergänge 180.
 Toluca 15.
 Ton 297.
 — Analysen 298, 411.
 — Kolloid 310, 312.
 — relative Verbreitung 5.
 — terrigener, Analyse 411.
 — Tiefseeton, Analyse 411.
 Tonalit 58.
 Toneisenstein 432, 433.
 Tonerde, Kristalline im Laterit 337,
 339.

Tonerde Verhalten bei Verwitterung 303.
 — Reaktionen mit SiO_2 306, 309.
 Tonige Verwitterung 299.
 Tonopah 38.
 Tonortstein 332.
 Tonschiefernädelchen 524.
 Tonschlamm 515.
 — Analyse 411.
 Topas 313.
 Topasierung 552.
 Topfstein 536.
 Torf 483.
 — Unterscheidung von Braunkohle
 493.
 Toubil 15.
 Trachyandesit 58.
 Trachydolerit 73.
 Trachyliparit 58.
 Trachyt 58.
 Translation 530.
 Travertin 422.
 Tremolit 533, 538.
 Trichiten 85.
 Tridymit 86, 529.
 — an Vulkanen 209.
 Trimineralische Gesteine 56.
 Triphylin 144.
 Tripelpunkt 83.
 Triplit 41, 144.
 Triploidit 144.
 Trockentorf 289.
 Troilit 16, 104.
 Trona 207.
 Trübung des Orthoklas 519.
 Tschermaks Molekül 72, 511.
 Tschermigit 210.
 Tschernosem 40, 513.
 Turmalin 165.
 — in Bleierzgängen 165.
 — in Goldquarzgängen 177.
 Turmalinisierung 143, 522.
 Turmalinkupfergänge 164.
 Turmalin-Pegmatit 143.
 Tutenmergel 421.
 Überkritisches Wasser 157.
 Überkritischer Zustand 81.
 Ulexit 207.
 Ultrafemische Magmen 57.

- Ultrametamorphose 547.
 Umlagerungszone 344, 346.
 Umptekit 58.
 Umwandlung des Nebengesteins 559.
 Umwandlungspunkt 91.
 Unstable relic 127.
 Unterkühlung 81.
 — des Wassers im Boden 237, 241.
 Uralit 527.
 Uralplatin 47.
 Uran, Kreislauf 48.
 — relative Verbreitung 7.
 Uranglimmer in Pegmatit 153.
 Uranpecherz 162.
 — im Pegmatit 153.
 Urtit 54, 59.
- Vadose Zirkulation 24, 212.
 Vahavaara 150.
 Valancella 199.
 Vanadin im Brauneisen 385.
 — Kreislauf 34.
 — relative Verbreitung 34.
 Vaterit 421, 476.
 Verkieselung 381, 565.
 Verkohlung 481.
 Vermoderung 480.
 Vertikalgliederung der Erdrinde 2.
 Vertorfung 481.
 Verwesung 287, 289, 480.
 Verwitterung 220, 507.
 — Agenzien der chemischen — 254.
 — chemische 254, 297.
 — lateritische 298.
 — physikalische 221.
 — Produkte der chemischen — 297.
 — tonige 297, 299.
 — trockene (Insolation) 222.
 — — in Polargebieten 231, 233.
 — tonige in der Wüste 306, 319, 322, 328, 354, 360, 361, 362.
 Verwitterungssalze 247.
 — Lockerung der Gesteine durch — 247.
 Verwitterungssilikate 306, 309.
 — Zerstörung bei Lateritbildung 351.
 Vesuv 195, 209, 514.
 Vesuvian 529.
 Vierstoffsysteme 114.
 Viskosität 75, 84.
- Viskosität der Lava 196.
 — des Wassers 271, 521.
 Vitrain 492.
 Vitriolquellen 219.
 Vitrophyr 86.
 Vivianit als Verwitterungsprodukt 469.
 Vogesit 58.
 Volumenänderung der Gesteine beim Austrocknen 235.
 Volumenkonstanz im Kontaktgebiet 556.
 Vulcano 199.
 Vulkane, aktive 193.
 Vulkanische Erzbildungen 186.
 — Exhalationen 189.
 Vulkanismus, Ursache 193.
- Wachstumsskelett 98.
 Wandverwitterung 231.
 Warmbrunn 218.
 Wärme, spezifische 225.
 Wärmeleitfähigkeit 224.
 Wärmeleitung von Mineralien 225.
 — von Gesteinen 226.
 Wasser (siehe auch Eis).
 — aktive Lösungsmittel darin 273.
 — Ausdehnungskoeffizient 223.
 — chemische Eigenschaften 256.
 — Dampfdruck 257.
 — Dichte 237, 243.
 — elektrolytische Dissoziation 262.
 — Hydrolyse
 — — Wirkung auf die Silikate 266.
 — Kapillarbewegung 272.
 — Kapillarwirkung 234.
 — Lösefähigkeit 251.
 — Löslichkeit fester Stoffe 260.
 — Löslichkeit von Gasen 257, 259.
 — Schleif- und Stoßwirkung 248.
 — spezifische Wärme 225, 243.
 — Unterkühlung im Boden 237, 241.
 — Verdampfungswärme 229, 243.
 — Viskosität 271.
 — Volumen bei verschiedenen Temperaturen 237, 238.
 — Wärmeleitfähigkeit 226, 242.
- Wasseranalysen abflußloser Seen 418.
 — von Flußwässern 412.
 — von Meerwasser 418.
 Wasserdampf, Dissoziation 206.

- Wassergehalt der Luft 258.
 Wasserglas (Barus) 211.
 Wasserstoffgehalt der Atmosphäre 4, 258.
 Wasserstoff, Kreislauf 23.
 — in Fumarolen 200.
 — in Meteoriten 15.
 Wasserstoffexponent 265.
 Wasserstoffsuperoxyd 278.
 Wässerige Lösungen 157.
 Waterberg 47.
 Wavellit, Verwitterungsprodukt 469.
 Weißbleierz 375.
 — Umwandlung in Bleisulfid 376.
 Weißeisenerz 432, 463.
 Weltmeer, Alter 416.
 Widmannstättensche Figuren 14.
 Wiesbaden 218.
 Wiesenalk 427.
 Wildbad 218.
 Wildungen 218.
 Windkanter 253.
 Windsedimente 393.
 Windseifen 393.
 Wismut 83.
 — relative Verbreitung 7.
 Wismutglanz 162, 169, 175.
 Wismutgoldgänge 177.
 Witheritbildung 388.
 Wittichen 183.
 Wolfram, adsorbiert an Manganoxyd 384.
 — Kreislauf
 — in Pegmatiten 157.
 — relative Verbreitung 7.
 Wolframerze 21.
 Wolframitgänge 163.
 Wollastonit 195, 520.
 — Stabilitätsbereich 109.
 Wollastonitfels 540, 553.
 Wurtzit 185.
 Wüstentheorie der Salzabscheidungen 436.
 Wüstensalze 247, 361.
 — Sprengwirkung 247.
 Yellowstone Park 217.
 Yttrium, relative Verbreitung 8.
 Zacatecas 15.
 Zellulose 480.
 — Zersetzung 484.
 Zementation, aszendente 188.
 Zementationszone 37.
 — auf Erzlagerstätten 369.
 Zeolithe 177, 189, 514, 529.
 — „Bodenzeolithe“ 315, 318.
 — in Erzgängen 183.
 Zeolithische Propylitisierung 560.
 Zeolithisierung 190.
 Zink, Kreislauf 46.
 — in Sedimenten 411, 419.
 — relative Verbreitung 7.
 Zinkblende in Sedimenten 517.
 — an Vulkanen 209.
 Zinkblendelager 174.
 Zinkerze, Verwitterung 376.
 Zinkgehalt im Mg-Silikat 46.
 Zinn, Kreislauf 48.
 — in Meteoriten 15.
 — relative Verbreitung 7.
 Zinnerzgänge 161.
 Zinnerzimplägnationen 160.
 Zinngranit 153.
 — scandiumführend 49.
 Zinnlagerstätten 21.
 — vulkanische 187.
 Zinnober an Vulkanen 209.
 Zinnobererze 191.
 Zinnoxid im Magma 163.
 Zinnseifen 48.
 Zinnsilbergänge 188.
 Zinnstein in Pegmatiten 151.
 Zinnwald 161, 522.
 Zirkon 60, 66, 147.
 Zirkonsyenit 49.
 Zonal distribution 174.
 Zone de concrétion 344.
 Zone de départ 344.
 Zuführungsspalten 550.
 Zusammensintern 520.
 Zweite Entgasung 195.
 Zwischenmoor 483.
 Zwitterbildung 160.
 Zwitterflöze 161.

Autorenverzeichnis

- Aberson, J. 315.
 Adams, F. A. 146, 197.
 Adams, G. 340.
 Ahlburg, J. 407.
 Airy, G. 403.
 Allen 197, 471.
 Andersen 101, 115.
 Andersson 249.
 Anderson, V. 277.
 Andrée, K. 389, 417, 429.
 Andrussow, N. 435.
 Arsandaux, H. 343.
 Aschan, A. 463.
 Ashley, G. 489.
 Auerbach, F. 430.

 Backström, H. 420.
 Barrois 527, 544.
 Barus 211.
 Barton 231.
 Bastin 189.
 Bauer, M. 333, 338, 342, 346.
 Baumann, A. und Gully, 291.
 Baumann 88.
 Baumgärtel 154, 521.
 Beck 151, 165, 519.
 Becke 117, 512, 536, 541.
 Becker 565.
 Behrend, F. 230, 306, 309, 376, 383.
 Berg, G. 7, 10, 24, 33, 64, 169, 179, 190,
 217, 404, 465, 468, 469, 471, 539, 559.
 Bemmelen, J. van 307, 342.
 Berz, K. 459, 461, 466.
 Bergeat 161.
 Benoît 225.
 Beyschlag 420, 472.
 Beyschlag und Michael 383.
 Biedermann 421.
 Billitzer 302.
 Biltz, W. 309, 384.

 Blake, W. 341.
 Blackwelder, E. 232, 468, 470.
 Blanck, E. 310, 312, 316, 333, 353.
 Blanck, E. und Rieser 326.
 Blank, E. und Passarge 230, 247, 319,
 354, 361, 362.
 Blumer, E. 503, 505.
 Bodansky 4.
 Bodenstein 206.
 Bodländer, G. 407.
 Boeke, Eitel 81, 528.
 Böhm, J. 304, 305, 337.
 Bohr 50.
 Börnstein 203.
 Böttger, W. 440.
 Bowen 75, 81, 86, 101, 110, 111, 113, 117,
 121, 522.
 Brauns 169, 514, 545.
 Breithaupt 173.
 Bridgeman, P. 238, 239.
 Brögger 49, 124, 147, 551.
 Brun 194, 203.
 Buchanan, F. 333, 340.
 Buchanan, J. 425.
 Bucher, W. 474.
 Bunsen 204, 259.
 Buß 148.
 Buttler 554.
 Buttmann 563.

 Calkins 557.
 Campbell 70, 314.
 Cayeux, L. 459, 465.
 Chatterji und Dar 384.
 Cissory, A. 467.
 Clarke 3, 55, 267, 279, 412, 415, 416.
 Clarke, F. W. 283, 340, 342, 413, 417,
 433, 451.
 Clarke, F. W. und Wheeler 430.
 Clemm, W. 382.

Cloos 194.
 Colemann 156.
 Coomara-Swamy 146.
 Cornu 173, 267.
 Correns, C. 382, 384, 455, 456.
 Credner 158.
 Croß 62.
 Cuschmann, A. 268, 299.

Dalmer 161.
 Darwin, Ch. 428.
 Daubrée, A. 144, 269, 401.
 D'Ans, J. 441, 447.
 Day 197, 502.
 Derby 234.
 Diels, L. 295.
 Diller, J. 398.
 Dittler, E. 385.
 Dittler, E. und Doelter 337.
 Dittmar, W. 3, 423, 425.
 Doelter, C. 14, 86, 270, 533.
 Donath, E. 484.
 Dörpinghaus 149, 162.
 Doß, B. 409, 471, 504.
 Drew, G. 426, 477.
 Drygalsky, E. v. 231.
 Du Bois 333, 340.
 Dunstan 338.

Eberhard 49.
 Ehrenberg, P. 305, 318, 340.
 Ehrenberg, P. und Bahr 292.
 Ehrenberg, P. und Given 310.
 Eichinger 343.
 Eitel 70, 126.
 Elschner, C. 470.
 Emmons 557, 368.
 Endell, K. 327.
 Engler, C. 501.
 Erdmann 30, 401, 402, 437, 447, 448.
 Erdmannsdörfer 80, 161.
 Eskola 20, 127, 555.

Faust 30.
 Fehr 544.
 Fellenberg, von 192.
 Fermor, L. 343, 345, 347, 349.

Fernekes 192.
 Fettke 538.
 Finckh 80.
 Fink 164.
 Fišer 553.
 Fischer 485.
 Fitch 164.
 Forchhammer 267, 430.
 Foshag 137, 207, 548.
 Fouqué 211, 467.
 Frebold 104, 167.
 Fox 333, 347.
 Franzius und Sonne 250.
 Freundlich, H. 309, 317.
 Fricke, R. und Werner 337.
 Fulda, E. 437, 444, 446, 448, 449.
 Futterer, K. 247.

Gans, R. siehe Ganßen.
 Ganßen, R. 307, 314, 315, 318, 353, 359, 400.
 Gärtner, A. 432.
 Garwood, E. 427.
 Gaub, F. 478.
 Geiger 49, 145, 150, 155, 550, 555.
 Gilbert 175.
 Gilmann 157.
 Glinka, K. 330.
 Goldschmidt 7, 18, 40, 45, 48, 51, 168, 173, 191, 522, 535, 543, 545, 548, 556.
 Greiner 86.
 Groddeck, von 562.
 Groothoff 552.
 Grubenmann 531, 543.
 Gruner, J. 460, 463, 466.
 Grupe, O. und H. Stremme 329.
 Gorup-Bésanez, E. 430.
 Gothan, W. 493, 478, 491.
 Götzinger 248.
 Guillemain, E. 333.
 Gully, E. 289.
 Gümbel, C. 457.
 Günther-Schulze 314, 316.
 Gutenberg 11.

Haalk 12.
 Haardt 514, 551.
 Haber, F. 304.

- Haber, F. und Jaenicke 407.
 Hackmann 125.
 Hahn, F. V. von 452, 500.
 Hähnel, O. 279.
 Hamberg, A. 246.
 Hann, J. 241.
 Hansen, H. 454.
 Harbort, E. 467.
 Harder 526, 463.
 Harrassowitz, H. 333, 357, 374, 420, 436, 472.
 Harrison, J. 346.
 Hawkes 116.
 Hayes, C. 340.
 Hein, A. 459.
 Helbig, M. 331.
 Hellmann, G. 396.
 Hibschi, E. 350.
 Hilgard, E. 350, 356.
 Hirschwald, J. 240, 235, 237, 241, 286.
 Hise, van 516, 531.
 Hissink, D. 314, 315, 318.
 Hoerner, von 160.
 Hofer 505.
 Hoffmann 155.
 Högbom, B. 230, 244, 245, 249, 367, 430.
 Holborn 88.
 Holland, T. 342.
 Holmes, H. 278.
 Holmquist 547.
 Hommel 79.
 Hoppe-Seyler, F. 500.
 Hostetter, H. 475.
 Hoover, H. 393.
 Hövig 181.
 Howe und Campbell 442.
 Hulett, G. 261.
 Hummel 32, 383, 389, 457, 459, 468, 470.
 Hussak 181.
 Huttenlocher 534.

 Iddings 62.
 Irvine, R. und Anderson 470.
 Irving 192.

 Jaenecke, E. 448, 449.
 Jeffrey, E. 490.
 Johnstone, A. 240.
 Johnston, J. 420.
 Johnston und Williamson 423, 424.
 Joly, J. 390.
 Jüdd, J. 431.

 Kahlenberg und Lincoln 380.
 Kaiser, E. 26, 127, 170, 306, 322, 328, 338, 354, 360, 380, 382, 467.
 Kalkowsky, E. 380, 474.
 Kaufmann 475.
 Katayama 206.
 Katô 188, 190.
 Kegel, W. 469, 473.
 Keilhack, K. 212, 395, 397, 409, 460.
 Kemp 552.
 Kellermann, K. und Smith 426.
 Keßler 214.
 Killig 172, 563.
 Kitson 347.
 Klähn, H. 455, 515.
 Klemm 124.
 Koenigsberger 173, 178, 535.
 Koert, W. 386.
 Kohlrausch, F. 422.
 Kohlrausch, F. und Heydweiller 262.
 Köppen 358.
 Kornfeld, G. und Rothmund 314.
 Krämer, G. und Spilker 500.
 Kraut, H. 304.
 Krecke, L. 467.
 Kremann, R. 413.
 Krümmel, O. 279, 433.
 Krusch, P. 162, 184, 373, 388, 432.
 Kuhara, M. 167, 468.

 Lachmann, R. 448.
 Lacroix, A. 125, 343, 351, 527, 544, 553.
 Laitakari 558.
 Landolt 203.
 Lang, R. 230, 247, 276, 279, 288, 325, 329, 333, 336, 352, 353, 356, 357, 358, 361, 363, 364, 365, 385, 386.
 Lattermann, G. 388.
 Lazarevicz 191, 560.
 Leduc, A. 237, 240.
 Leeden, v. d. 325.
 Lehmann 72, 511.
 Leiningen, Graf 330.

- Leith 526.
 Leith, C. und Mead 347.
 Lemberg, J. 382, 430.
 Lemmermann, O. 314.
 Leitmeier, H. 429, 431.
 Liesegang, R. 294, 382.
 Linck, G. 362, 391, 429, 430, 476.
 Linck, G. und Becker 455.
 Lindgren, W. 160, 177, 189, 203, 560, 563.
 Locke, A. 370.
 Lotz, H. 286.
 Luz, A. 337, 340.

 Mac-Alister 162.
 Marcusson 486.
 Mäkinen 119.
 Matson, G. 469.
 Mayer, A. 425.
 Meigen, W. 333, 336, 340, 341, 352, 355,
 421, 429.
 Mellor 177.
 Mendelejef, D. 499.
 Merensky 47.
 Merrill, G. 234.
 Meunier, S. 340.
 Merwin 102, 109.
 Michels, F. 467.
 Milch 76, 168, 507, 522, 550.
 Mohr, E. 339, 529.
 Molisch, H. 463.
 Moos 183.
 Morey 110.
 Mrazec 30.
 Mügge, O. 252, 537.
 Mulder, J. 315.
 Mühlen, von zur 163.
 Müller 332, 565.
 Murray, J. 392.
 Murray und Renard 428, 459.
 Münst, M. 331.
 Münter, F. 314.
 Mylius F. und Groschuff 300, 301.

 Naumann, C. 454.
 Nernst, W. 257, 262.
 Newland 529.
 Niggli 57, 70, 71, 130, 141, 142, 173, 513,
 524, 543.
 Niggli, P. und Johnston 268, 303.
 Nolte, O. 347.
 Nordenskjöld, A. 231.
 Nordlund 407.
 Noyes, W. 318, 440.

 Obrutschew 168.
 Ochsenius, C. 436.
 Odén, S. 292, 406, 486.

 Pardee 540.
 Passarge, S. siehe auch Blanck und Pas-
 sarge.
 Passarge, S. 231, 276, 342, 395.
 Pauls, O. 356.
 Paul, H. 396.
 Pechuel-Loesche 229, 231.
 Peinert 26.
 Penck, A. 250, 357, 403, 405.
 Pia, J. 427.
 Pilz 189.
 Pirsson 62.
 Podkopayew 435.
 Pompeckji 39, 419, 472, 457.
 Posepny 212.
 Posnjak, E. und Mervin 468.
 Potonié, H. 480 ff., 489, 490, 491, 496,
 500, 501.
 Pusch, L. 280.

 Quiring 184.

 Raben, E. 451.
 Ramann, E. 268, 272, 281, 289, 299, 314,
 359.
 Ramdohr 540.
 Rankin 102, 109.
 Ransome 561.
 Redlich 186, 556.
 Reese, C. 468.
 Reier, A. und Görz 248.
 Reinders, G. 318.
 Reis 191.
 Reuning 125, 147, 151, 163.
 Retgers, J. 395.
 Richardson, W. 455.
 Richthofen, F. v. 232, 252, 399.

- Rimann 145.
 Rinne 67, 270, 421, 446, 447, 532.
 Robinson 174.
 Rogers 155.
 Rösch 23.
 Rose 4.
 Rosenbusch 68, 524.
 Roth, J. 414, 417.
 Rothpletz, A. 478.
 Ruedemann 125.
 Rozsa, M. 429, 441.
 Russell 52.
 Ryschkewitsch 204.

 Sachsse, R. und Becker 337.
 Sainte Claire Deville 201.
 Salazar-Salinas 155.
 Salomon, W. 427.
 Samojloff 43.
 Sander 532.
 Sapper, K. 249.
 Sauer 520.
 Sauer, A. und Siegert 400.
 Schade, H. 476.
 Schaller 35.
 Scheumann 122, 537, 538, 543, 544.
 Schmidt, W. E. 42, 473.
 Schmidhuber 48.
 Schneiderhöhn, H. 51, 368.
 Schucht, F. 408.
 Schulz 223, 225, 227.
 Schuhmacher 189.
 Schwantke 79.
 Schwarz 31.
 Schwarz, R. und Brenner 311.
 Schwarz, R. und Menner 300.
 Schwarz, R. und Walker 312.
 Schweig 75.
 Scotti, von 180.
 Sederholm 117, 546, 547.
 Shepherd 197.
 Sigmond, A. 307, 308, 311.
 Simpson, E. 347.
 Skeats, E. 429.
 Slavik 553.
 Sommerfeld 50.
 Sokoloff, N. 394, 499.
 Solger, F. 395.
 Sorby, H. 427, 433.

 Sosmann 112, 197, 420.
 Sosmann, R. und Hostetter 468.
 Spangenberg, K. 421, 429, 430.
 Spurr 158.
 Stahl, A. 326.
 Stahl, F. 500.
 Stahl, W. 435.
 Stanley 157.
 Steidtmann, E. 429, 431.
 Stelzner 157.
 Stevenson, Th. 251.
 Stirnemann, E. 467.
 Stockes 405, 406.
 Storz, M. 382, 459.
 Stopes, M. 492.
 Stremme, H. 311, 324, 326, 333.
 Stübel 194.
 Stutzer, O. 157, 165, 484, 487, 499, 519.
 Sueß, E. 197, 213, 417, 532.
 Sueß, F. E. 538, 541.
 Sullivan, E. 383.
 Sundius 551, 555.

 Tacke, B. und Süchting 291.
 Tammann, G. 17, 83, 194, 238, 262.
 Tappeiner, H. 500.
 Tarr, W. 421, 454.
 Thiel, C. W. 565.
 Thiel, G. A. 45.
 Thiele, H. 278.
 Thiel, A. und Strohecker 280, 281.
 Thomassen 7.
 Thugutt, St. 269, 270.
 Thoulet, J. 389, 407, 424.
 Tian, A. 278, 294.
 Tuyl, F. 429.

 Udden, J. 499.
 Udluft, H. 383.
 Uhlig 533.
 Usiglio, S. 438.
 Ussing 149.

 Van Bemmelen 432, 469.
 Van Hise 230, 442, 477.
 Van't Hoff, J. 438, 440, 441, 446, 448, 450.

- Van Werwecke 466.
Vater, H. 476.
Vaughan, T. 425, 474, 475, 477.
- Vernadsky 28, 554.
Vogt 6, 22, 44, 67, 68, 71, 77, 78, 99, 125,
145, 154, 156, 160, 162, 163, 183, 557,
563.
Voit 193.
- Wagner, A. 157, 258.
Wallace 173.
Walther, J. 228, 230, 231, 232, 236, 242,
253, 436, 474.
Wandke 155.
Warth, H. 298, 339.
Washington 3, 11, 16, 62.
Waterkamp 148.
Weber, E. 268.
Weed, W. H. 193, 453.
Wegscheider 210.
Wehrling, P. 398.
Weich 112.
Weigel 316, 376.
- Weinschenk 26, 534.
Weston Dun 162.
Westphal 151, 165.
White, J. 352.
White, D. und Thiessen 489.
Wiechert 12.
Wiegand, A. 260.
Wiegner, G. 308, 314, 315.
Wienert 154.
Wietzel 87.
Wilke, E. 280.
Willstätter 300, 301, 304.
Winogradsky, S. 277, 285.
Witt, O. 500.
Wohltmann, F. 276.
Wölbling, H. 467.
Wolff, von 198.
Wollny, E. 282, 287.
Wülfing, E. 316.
- Young, S. und Moore 373.
- Zimmermann, E. 446.
Zsigmondy, R. 301.
-

551-8

551 9 B42
BEHREND F

CHEMISCHE GEOLOGIE

BOOK
INSERT CARD
IN
MASTER IN
FACE UP SLOT
FRONT PUNCH
OF S.R.

MASTER CARD

01030611149-0

UNIVERSITY OF ARIZONA
LIBRARY



DO NOT REMOVE THIS
CARD FROM BOOK
POCKET. A FEE OF \$1.00
WILL BE CHARGED FOR
LOSS OR MUTILATION

66430

